Série A, n° 4641
N° d'ordre :
5488

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PICARD Elie Jacques

1re THÈSE. — Contribution a la recherche d'un effet Hall dans quelques solutions électrolytiques.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté :
Les ceintures de radiation de Van Allen

Soutenues le 29 octobre 1965 devant la Commission d'examen.

M. MORAND	*Président.*
M. AMIEL	*Examinateurs.*
Mme MORAND	
M. JOHANNIN	

ÉDITIONS CHIRON
PARIS 1965

Série A, N° 4641
N° d'ordre :
5488

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PICARD Elie Jacques

1re **THÈSE.** — Contribution a la recherche d'un effet Hall dans quelques solutions électrolytiques.

2e **THÈSE.** — Propositions données par la Faculté :
Les ceintures de radiation de Van Allen

Soutenues le 29 octobre 1965 devant la Commission d'examen.

M. MORAND	*Président.*
M. AMIEL	*Examinateurs.*
Mme MORAND	
M. JOHANNIN	

ÉDITIONS CHIRON
PARIS 1965

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

BRELOT	T	Analyse supérieure.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparée.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
WYART	T	Minéralo et cristallo.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique E.N.S.
CARTAN	T	Mathématiques E.N.S.
LAFFITTE	T	Chimie générale.
N	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale S.P.C.N.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
BOCQUET	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique E.N.S.
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. et sédiment (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie végétale P.C.B.
LUCAS R.	T	Recherches physiques.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique enseignement.
SOLEILLET	T	Physique P.C.B.
FORTIER	T	Mécanique exp. des fluides.
DRACH	T	Zoologie.
QUENEY	T	Météo et dynamique atmos.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale S.P.C.N.
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DU BREIL	T	Arith. et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Géologie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffrac. élec.
WIEMANN	T	Chimie organ. et structurale.
JACQUINOT	T	Spectrocospie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théorie physique.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minérall. et cristal.
J.-P. MATHIEU	T	Physique optique.
COUTEAUX	T	Cytologie.
MAY	T	Zoologie.
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématiques.
SCHWARTZ	T	Calcul dif. et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (technique aéron.).
NORMANT	T	Synthèse organique.
BENARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique E.N.S.
DUGUE	T	Statistique mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végé. appliquée.
MARÉCHAL	T	Optique théo. et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physio. de la nutrition.
LELONG	T	Appli. de l'ana. à la géom.
DEVILLERS	T	Anatomie et histo. comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANCON	T	Physique S.P.C.N.
GLANGEAUD	T	Géogra. phys. et géol.
DODEMENT	T	Mathématiques M.G.P.
PISOT	T	Technique math. de la phys.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMANN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Géologie générale.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique M.G.P.
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématique M.P.C.
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY	T	Biologie végétale P.C.B.
PANNETIER	T	Chimie générale.
BRUN	T	Mécanique des fluides I.
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (agréga.).
Mme LELONG	T	Math II E.N.S.
BELLAIR	T	Géologie S.P.C.N.
COTTE	T	Physique électricité.
DUBOIS J.-E.	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie E.N.S.
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale.
CASTAING	T	Physique II thermo (Orsay).
CURIEN	T	Minéralo. et cristal.
MOYSE	T	Physio. végé. (Orsay).
Mme CHARNIAUX-COTTON	T	Evolution des êtres organisés.
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique nuc. et radioactivi. (Orsay).
TONNELAT	T	Bio. physico chim. (Orsay).
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART	T	Chimie P.C.B.
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biolo. végé. S.P.C.N. (Orsay).
ROLLET	T	Chimie minérale.
Mlle JOSIEN	T	Chimie S.P.C.N.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).
DENY	T	Math. générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales (Orsay).
BRICARD	T	Météor. et physique de l'atmosphère.

Mme Albe Fessard	T	Phycho-physio.
Friedel	T	Physique des solides (Orsay).
M. Julia	T	Etudes des moléculaires complexes.
Lender	T	Biologie animale S.P.C.N. (Orsay).
Magat	T	Physico chimie des radio-éléments.
Mlle Quintin	T	Electrochimie.
Monod	T	Chimie du métabolisme.
Benoit	T	Physio. animale (Orsay).
De Poseel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Lemée	T	Ecologie végétale (Orsay).
Guérin	T	Chimie M.P.C. (Orsay).
Chatelet	T	Chimie P.C.B.
Jean	T	Physio nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique S.P.C.N.
Bergerard	T	Zoologie (Orsay).
Bertein	T	Electronique (Orsay).
Bouissières	T	Radiochimie.
Mme Couture	T	Thermo et méca. physique.
Ellemberger	T	Géologie des grandes régions du globe (Orsay).
Franc	T	Biologie animale P.C.B.
Schnell		Botanique tropicale.
Stlkowski	T	Physiologie végétale.
Acher	T	Chimie biologique.
Baudoin	T	Biologie animale P.C.B.
Beaumont		Biologie animale S.P.C.N.
Blamont		Géophysique ionosphère.
Boureau	T	Botanique.
Curie D.		Physique M.G.P.
Durand Delga	T	Géologie.
Fréon	T	Chimie organique (Orsay).
Heller	T	Physiologie végétale.
Tortrat	T	Calcul des probabilités.
Cailleux	T	Géologie S.P.C.N.
Magnan		Physique électricité.
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appli. à la chimie théo. et à la phy. nucléaire.
Mlle Fourcroy		Biologie végétale S.P.C.N.
Mme Choquet Bruhat		Mécanique analytique et mécanique céleste.
Mlle Veil	T	Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Méca. phys. et expérimentale.
Lacombe	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay).
Brochard	T	Physique P.C.B. (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Math. I (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).
Caire		Géogr. physique et géogr. dynamique.
Comolet		Mécanique des fluides.
Corabœuf	T	Physiologie animale (Orsay).
Delloue	T	Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale P.C.B.
Jullien J.		Chimie S.P.C.N. (Orsay).
Malgrange	T	Technique math. de la phys. (Orsay).
Olivier		Antropologie.
Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierre	T	Physique E.N.S. (Orsay).
Chevaugeon	T	Botanique (Orsay).
Kahane	T	Mathématiques (Orsay).
Samuel	T	Math. E.N.S. féminines.
Kourganoff	T	Astronomie (Orsay).
Thiry	T	Méca. céleste.
Abeles		Physique S.P.C.N.
Amat	T	Physique P.C.B.
Auboin	T	Géologie.
Mme Benoit-Gueutal	T	Physique nucléaire et radio-activité (Orsay).
Bougis		Biologie marine Villefranche-sur-Mer.
Bruhat	T	Math. M.P.C.
Brunn	T	Géologie historique (Orsay).
Chabbal	T	Physique M.G.P. (Orsay).
Deheuvels	T	Math. propé.
D'Espagnat	T	Physique théorique (Orsay).
Furon	T	Géologie S.P.C.N.
Mme Gans	T	Génétique.
Geneves		Biologie végétale P.C.B.
Guilbert		Physique C.U.S. Orléans.
Hupe	T	Pétrographie.
Hollande	T	Biologie générale.
Lions	T	Analyse numérique.
Maitte	T	Chimie P.C.B.
Meyer		Physique propé.
Nicolas	T	Géologie appliquée.
Panigel	T	Biologie générale.
Ravier	T	Pétrographie.
Roseau	T	Méca. théorique des fluides.
Roubine		Electronique.
Silber	T	Chimie P.C.B.
Uebersfeld	T	Electronique.
Yvon	T	Théories physiques.
Hervé	T	Mathématiques.
Néron	T	Math. M.P.C. (Orsay).
Mme Pecker Wimel	T	Astrophysique.
Balkansky		Physique P.M.C.
Le Corre	T	Electricité.
Delcroix	T	Physique théorique (Orsay).
Gourdin		Physique théorique (Orsay). des hautes énergies.
Lehmann	T	Phys. exp. des hautes énergies.
Nataf	T	Physique nucléaire et radio-activité (Orsay).
Echalier		Biologie animale P.C.B.
Barraud		Physiolo cellulaire.
Lioret		Physiologie végétale (Orsay).
Dars		Géologie structurale et géologie appliquée.
Camefort	T	Botanique (agrégation).
Vichniewsky	T	Mécanique industrielle.
Blaquière		Electronique (Orsay).
Arnous	T	Physique théorique.
Tatibouet		Chimie (C.S.U. Orléans).
Mallisin	T	Math. propé. (Orsay).
Gaudemar		Chimie propé.
Perez y Jorba		Physique exp. des Hautes énergies (Orsay).
David	T	Chimie (agrégation Orsay).
Brousse	T	Mécanique théorique.
Rosch	T	Astronomie.
Guy	T	Physique expérimentale.
Lazard		Math. M.P.C.
Morel P.		Physique M.P.C.
Arsac		Programmation.
Lefebvre		Chimie M.P.C.
Chapeville		Biochimie.
Benoit		Physique C.P.E.M.
Rio		Chimie C.P.E.M.
Jauzein		Géologie E.N.S.
Prevost G.		B.V. C.P.E.M.
Favard P.		B.A. C.P.E.M.
Vilkas		Chimie C.P.E.M.
Mlle Ficini		Chimie C.P.E.M.
Lequeux		Astronomie.
Cohen Tannoudji		Physique M.P.C.
Tavernier		Physique C.P.E.M.
Mme Roizen		Physique C.P.E.M.
Durand M.		B.A. S.P.C.N.
Pascaud		Physiologie.
Mme Petit		B.A. C.P.E.N.
Brousse		Géologie (Orsay).
Cagniac		Physique agrégation (Orsay).
Leberre		Zoologie (Orsay).
Scheffer		Microbiologie (Orsay).
De Gennes		Physique des solides (Orsay).
Riou		Physique nuclé. exp. (Orsay).
Clauser		Chimie biolog. (Orsay).
Chevalier		Physiologie animale (Orsay).
Jancovici		Physique atomique (Orsay).
Falk-Vairant		Physique nucléaire (Orsay).
Fetizon		Chimie propé. (Orsay).
Cerf		Mathématiques (Orsay).
Lurcat		Physique.
Rigaudy		Chimie S.P.C.N.

Sigwalt	Chimie S.P.C.N.	François.....	Zoologie.
Fournet	Electricité générale.	Ivanoff.....	Océanographie physique
Collongues	Chimie C.P.E.N.	Cadiot	Chimie organique.
Dubert	Biochimie.	Baruch	Physique propédeutique.
Lavorel	Biologie physico-chimique.	Nozières.....	Physique générale.
Morel F.	Physiologie comparée.	Bok	Physique propédeutique.
Talbot	Génétique chimique.	Slonimski	Génétique.
Mme Nougarède	Botanique.		

Le Secrétaire Général..... R. Poulain

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

AVANT-PROPOS

Les recherches dont cette thèse représente un aboutissement provisoire débutèrent en 1957 sous la direction éminente du Professeur E. Darmois, Membre de l'Institut. La brutale disparition de ce Maître bienveillant, en 1958, nous aurait plongé dans l'incertitude si Mme G. Morand n'avait accepté d'assumer le relais.

Nos travaux se sont poursuivis au Laboratoire de Physique-Enseignement de la Sorbonne dont le Directeur, M. le Professeur M. Morand et le Directeur-Adjoint, Mme G. Morand, nous prodiguèrent des conseils compétents et une aide matérielle efficace ; nous leur exprimons notre vive gratitude. La solidarité amicale rencontrée auprès des chercheurs de ce laboratoire restera liée, dans notre souvenir, à ces années de recherche.

Depuis 1963 nous jouissons, au Laboratoire de Physique de Brest, de la sympathique compréhension de M. le Professeur P. Johannin, Directeur du Collège Scientifique Universitaire. Nous le remercions de sa confiance et de sa présence au Jury de cette Thèse.

Enfin, nous sommes très sensible à la bienveillance de M. le Professeur J. Amiel qui a bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre Jury.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534905_0033

INTRODUCTION

Sans oublier ni minimiser les remarquables travaux de FARADAY, on peut affirmer que la théorie d'ARRHENIUS, publiée en 1887, marque le point de départ des études sur les solutions électrolytiques. Cette théorie, version aménagée et consolidée d'une thèse de doctorat, présentée à Uppsala trois années plus tôt, avait apporté à son auteur le soutien d'OSTWALD. Ce dernier, à partir des idées d'ARRHENIUS, établit une loi de dilution qui permet de classer les électrolytes en deux grandes catégories :

— les électrolytes faibles, de conductivité médiocre, se conforment à cette loi ;

— tandis que les électrolytes forts, de conductivité beaucoup plus élevée à une même concentration, s'en écartent, tout au moins en solution aqueuse.

A l'époque, le rôle des solvants ne sembla pas déterminant car l'eau était à peu près l'unique milieu utilisé.

Pourtant, c'est grâce aux solvants que les propriétés conductrices de l'électrolyte apparaissent. En effet, la conductibilité électrique du Chlorure de Sodium à l'état solide, par exemple, est presque nulle, bien qu'il soit complètement ionisé, comme le montrent les examens aux rayons X.

La dissolution et le changement d'état qui en découle font naître de nouveaux phénomènes, en raison du pouvoir dissociant du solvant.

Ce pouvoir est lié à la constante diélectrique du milieu :

— élevée pour les liquides polaires (eau : 78 à 25 °C) ;

— faible pour les liquides non polaires (benzène : 2,3 à la même température).

En 1923, DEBYE et HUECKEL élucident l'anomalie du comportement des électrolytes forts. Leur théorie prévoit que le coefficient d'activité des solutions diluées de ceux-ci est une fonction linéaire de la racine carrée de la force ionique I.

De plus, pour la conductivité (processus irréversible puisque l'énergie du champ électrique est dissipée en chaleur par le frottement des ions se déplaçant dans le solvant) ils énoncent la loi :

$$\Lambda = \Lambda_o - A\sqrt{c}$$

en bon accord avec les résultats expérimentaux de KOHLRAUSCH, obtenus bien avant. Ceux-ci infirment, rappelons-le, la théorie d'ARRHENIUS.

Puis, ONSAGER apporte des corrections tenant compte du mouvement brownien des ions et modifiant le modèle utilisé par DEBYE et HUECKEL pour l'électrophorèse (loi de STOKES : un ion équivalent à une sphère mobile dans un milieu continu). Le travail d'ONSAGER explicite la constante A de la formule empirique de KOHLRAUSCH retrouvée théoriquement par DEBYE et HUECKEL. Elle représente la tangente à la courbe de conductivité au point où c = O.

Mais DEBYE, HUECKEL et ONSAGER traitent cette question en assimilant les ions à des charges ponctuelles. Pour les faibles concentrations cette simplification n'entache pas les résultats. Par contre elle cause d'importants écarts dès que la dilution décroît (molarité 10^{-3} dans un cas typique).

Il faut donc considérer que les ions occupent un certain volume, avec une charge électrique répartie sur la surface qui limite ce volume.

En examinant le problème sous cet angle, FUOSS et ONSAGER établissent une nouvelle équation de la conductibilité électrolytique, avec un terme linéaire en c et d'autres, d'ordre supérieur.

Mais cette dernière théorie ne s'applique pas à des solutions trop concentrées ($\chi a \leqslant 0{,}2$) paramètres qui seront définis ultérieurement.

Pour des solutions aqueuses d électrolytes 1 - 1 , les concentrations qui correspondent à cette inégalité sont par exemple celles dont les molarités sont inférieures à 0,04.

Sous l'influence d'attractions coulombiennes, les ions de signes contraires ont tendance à former une paire. En moyenne dans le temps, le nombre de paires, qu'on ne peut cependant pas traiter comme des molécules neutres, n'intervient pas dans les phénomènes de conductivité. D'où les écarts aux lois limites de DEBYE, HUECKEL et ONSAGER.

Il existe donc des associations temporaires, dont l'effet n'est statistiquement pas nul.

Cet effet est même d'autant plus important que les solutions sont plus concentrées, ou que la constante diélectrique du solvant est plus faible.

BJERRUM a le premier établi une théorie que FUOSS a modifiée et complétée ensuite. De nombreuses méthodes expérimentales ont été élaborées, qui donnent des résultats discordants pour les constantes d'association.

Aussi nous a-t-il semblé intéressant d'en utiliser une nouvelle pour mettre en évidence l'importance de ces associations de charges, et faire apparaître ainsi quelle fraction des ions présents dans la solution pouvait être considérée comme participant effectivement à la conductibilité.

CHAPITRE I

L'étude des solutions électrolytiques peut être entreprise en faisant appel à des méthodes diverses. Celles-ci sont à classer en trois catégories : thermodynamiques, optiques et électriques.

A. METHODES THERMODYNAMIQUES

Tout d'abord, celles qui sont liées à la mesure de l'activité du solvant.

a) Mesures de la tension de vapeur : statiques, dynamiques, ou mesures d'égales tensions de vapeur de 2 solutions dont l'une est une solution de référence.

De grandes précautions et de longues manipulations sont nécessaires pour obtenir de bons résultats, mais il est possible de travailler avec des solutions très concentrées.

b) Cryoscopie : l'abaissement du point de congélation d'une solution permet de connaître l'activité du solvant :

$$\text{Ln } a = -\frac{L_f}{RT_0^2}\,\Delta T_0.$$

T_0 = Température de congélation.
L_f = Chaleur latente molaire.
a = activité du solvant.

On en déduit l'activité du soluté a' :

$$n'\ d\ (\text{Ln } a') = n\ d\ (\text{Ln } a).$$

n' = nombre de moles du soluté.
a' = activité du soluté.
n = nombre de moles du solvant.
et la constante de dissociation.

Cette méthode a été utilisée récemment par l'école de GILLESPIE (cf. ROBINSON p. 390) dans l'étude de solutions salines avec H_2SO_4 et $H\,NO_3$ comme solvants.

Ensuite, celles qui sont liées à la mesure de l'activité du soluté et que nous ne faisons qu'énumérer :

a) Tension de vapeur du soluté : difficile, car tension très faible.
b) Mesure de solubilité.
c) Pression osmotique.
d) Vitesse de réaction.

Au sujet de ces techniques, ROBINSON et STOKES apportent des précisions, décrivent des montages et critiquent les résultats.

B. METHODES OPTIQUES

a) Spectres d'absorption en ultra-violet avec un indicateur coloré.

L'application de la loi de LAMBERT-BEER donne :

$$\text{Ln}\frac{I_o}{I} = \alpha\,\varepsilon\,c\,l + (1-\alpha)\,\varepsilon'\,c\,l$$
$$= c\,l\,[\alpha\,\varepsilon + (1-\alpha)\,\varepsilon']$$

ε, ε' coefficient d'extinction pour chaque couleur de l'indicateur.

Une description récente des appareils et des techniques est donnée par THOMAS et MONK.

b) Pouvoir rotatoire : une étude très complète d'E. DARMOIS et de ses collaborateurs sur les tartrates permet de montrer que l'augmentation de α résulte d'interactions électriques.

c) Réfraction moléculaire : la différence d'indice entre solution et solvant est mesurée au réfractomètre ou au moyen d'un interféromètre (DARMOIS et DARMOIS, p. 67).

d) Effet RAMAN : les raies caractéristiques de la molécule de soluté sont souvent différentes de celles des ions créés par dissociation de la molécule. L'examen des intensités des raies permet de déterminer la fraction de molécules existant dans la solution et donne ainsi la constante de dissociation.

Cet examen peut être entrepris soit sur plaque photographique et densitométrie soit au moyen d'un photomultiplicateur qu'on déplace dans le plan focal d'un spectrographe de mesure. Sur cette méthode, on peut consulter l'article récent de YOUNG, MARANVILLE et SMITH.

C. METHODES ELECTRIQUES

a) Détermination des constantes d'ionisation par la méthode de la force électromotrice d'une cellule sans liquide de jonction. Cette technique, bien plus délicate mais beaucoup plus précise que celle utilisant des liquides de jonction, est exposée en détail par HARNED et OWEN.

b) Mentionnons aussi une méthode ancienne de titrage potentiométrique et une autre, récente, peu utilisée encore, de résonance magnétique nucléaire, qui donnerait des indications sur l'effet des ions sur le solvant.

c) Nous nous étendrons plus longuement sur la méthode la plus importante : celle qui fait appel aux phénomènes de conductibilité électrique.

Les mesures de conductivité ont, de tout temps, été les plus utilisées.

Rappelons que le simple rapport de la conductibilité équivalente Λ à une concentration donnée à Λ_o, conductibilité équivalente limite, représentait pour ARRHENIUS la valeur du degré de dissociation :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_o}.$$

La loi d'action de masse régissant le mécanisme :

$$A\,M \rightleftarrows A^- + M^+$$

s'écrit :

$$\frac{C_{A^-} \,.\, C_{M^+}}{C_{AM}} = K = \frac{c\ \alpha^2\ f_{\pm}^2}{1 - \alpha}$$

$c = \frac{1}{v}$ concentration,

v : volume de solution contenant 1 équivalent-gramme,

$f_{\pm}$: coefficient d'activité moyen.

Rappelons aussi que les remarquables résultats expérimentaux de KOHLRAUSCH, qui portaient sur une grande variété d'électrolytes, le conduisirent à combattre les idées d'ARRHENIUS, soutenues par OSTWALD.

KOHLRAUSCH donne la loi empirique de la conductibilité électrolytique sous la forme : $\Lambda = \Lambda_o - A\sqrt{c}$.

Cette loi est restée jusqu'à ces dernières années la base des calculs de conductibilité.

A l'heure présente, la conductibilité électrolytique est bien représentée par les équations établies par FUOSS :

$$\Lambda = \Lambda_o - S\,c^{1/2} + E\,c\log c + J\,c - F\,\Lambda_o\,c - \Theta\,(c^{3/2})$$

pour les électrolytes non associés,

$$\Lambda = \alpha[\Lambda_o - S\,(\alpha\,c)^{1/2} + E\,\alpha\,c\log\alpha\,c + J\,\alpha\,c]$$

pour les électrolytes associés.

Parmi les constantes, indiquons que S est la tangente limite d'ONSAGER :

$$S = A_1 \Lambda_o + A_2$$

A_1 représente l'effet de relaxation dû à la dissymétrie de l'atmosphère ionique entourant un ion mobile sous l'influence d'un champ électrique.

Si la fréquence de celui-ci est assez basse, l'ion de référence est freiné.

Si, par contre, on augmente la fréquence, les changements de sens du champ sont tellement rapides que la dissymétrie n'a pas le temps de se créer. Il n'y a pas d'effet de freinage et la conductibilité est plus élevée. C'est ce qui a été observé pour des fréquences supérieures à 1 MHz, où Λ_ω peut être de 30 % supérieur à Λ.

Quant à A_2, il exprime l'action du champ électrique sur l'atmosphère ionique qui se déplace ainsi en sens inverse de l'ion de référence. Celui-ci semble donc se mouvoir dans un milieu plus visqueux : c'est l'effet d'électrophorèse.

Pour une solution aqueuse d'électrolytes I - I à 25 °C, on obtient les valeurs numériques suivantes :

$$A_1 = 0{,}229$$

$$A_2 = 60{,}24$$

ce qui permet le calcul approché rapide des conductivités équivalentes de ces solutions, au moyen de :

$$\Lambda = \Lambda o - (A_1 \Lambda o + A_2)\, c^{1/2}.$$

Les résultats de ce calcul concordent avec les valeurs expérimentales pour des concentrations $\leqslant 10^{-3}$ équivalent-gramme par litre.

Au-delà, il faut se servir de l'équation complétée par FUOSS, dont on peut déterminer les coefficients au moyen d'approximations successives, grâce à une méthode indiquée par SHEDLOWSKY [cf. FUOSS p. 197).

Tout ce qui précède se rapporte à l'étude des électrolytes qui ne sont pas associés. Pour ceux qui le sont, en nous limitant au cas des ionophores, des méthodes voisines d'approximation ont été utilisées dans les déterminations de certaines constantes pour aboutir à α.

BJERRUM a, le premier, suggéré que les ions des électrolytes forts pouvaient s'associer, dans certaines conditions (solvant de faible constante diélectrique, solutions concentrées), pour former des aggrégats. Il fait intervenir une longueur q :

$$q = \frac{|z_1 z_2| e^2}{2 \varepsilon k T}$$

distance critique à laquelle l'énergie potentielle de 2 ions :

$$\frac{|z_1 z_2| e^2}{\varepsilon q}$$

est égale à 2 fois l'énergie thermique moyenne.

Un calcul détaillé est donné dans E et G DARMOIS.

Pour un électrolyte I - I en solution dans l'eau, on trouve : q = 3,57 Å. En conséquence, d'après cette théorie, deux ions de charges opposées qui se trouvent à une distance égale ou inférieure à q doivent être considérés comme associés.

Puis on déduit le nombre des ions d'une espèce donnée au voisinage d'un ion de référence au moyen de la statistique de BOLTZMANN. On calcule le degré d'association en intégrant le nombre des ions dans toutes les couronnes entourant l'ion de référence. Les limites d'intégration sont fixées pour les paramètres a et q.

Et enfin on obtient la constante d'association. Pour un électrolyte I - I par exemple :

$$K_{ass} = \frac{4 \pi N}{1000} \left(\frac{e^2}{\varepsilon k T} \right)^3 \int_2^b x^{-4} e^x \, dx$$

avec :

$$x = - \frac{e^2}{\varepsilon k Tr} \qquad b = \frac{e^2}{\varepsilon k Ta} \qquad \frac{q}{a} = \frac{b}{2}$$

a = distance minima entre deux ions.

L'intégrale $\int_2^b x^{-4} e^x dx$ est calculée par intégration par parties successives jusqu'à $\int_2^b x^{-1} e^x dx$. Cette dernière peut être évaluée au moyen des fonctions eulériennes, en la représentant non plus comme une intégrale, mais comme une série absolument convergente.

$$F(y, Y) = \int_y^Y x^{-1} e^{-x} dx = \left[\text{Ln } x - x + \frac{x^2}{2 \times 2!} - \frac{x^3}{3 \times 3!} + \cdots\right]_y^Y$$

$$\lim_{Y \to +\infty} F(y, Y) = \lim [\text{Ln } Y - Y + \cdots] - \left[\text{Ln } y - y + \frac{y^2}{2 \times 2!} + \cdots\right]$$

$$J(y) = \int_y^{+\infty} x^{-1} e^{-x} dx = -\gamma - \left[\text{Ln } y - y + \frac{y^2}{2 \times 2!} + \cdots\right]$$

En posant $x = -t$ dans $\int_2^b x^{-1} e^{+x} dx$ on ramène cette intégrale à un calcul de J pour les valeurs numériques des bornes de l'intégration.

$$\int_2^b x^{-1} e^x dx = J(-2) - J(-b)$$

et :

$$\int_2^b x^{-4} e^x dx = \frac{1}{6}[(2{,}718)^2 + J(-2) - J(-b) - e^b (b^{-1} + b^{-2} + 2b^{-3})]$$

Quand $b = \frac{2q}{a}$ devient grand, c'est-à-dire quand on a affaire soit à un solvant de faible constante diélectrique, soit à des ions dont les dimensions ioniques sont petites, J (— 2) peut être négligé par rapport à J (— b). Le développement asymptotique de l'intégrale donne une bonne approximation.

Le calcul établi par FUOSS aboutit à :

(1) $$K_{ass} = \frac{4\pi \, Na^3}{1\,000} \frac{e^b}{b}.$$

Il s'établit dans la solution un équilibre entre les ions libres et ceux qui se sont accouplés, auquel on peut appliquer la loi d'action de masse :

(2) $$K_{diss} = \frac{1}{K_{ass}} = \frac{c \, \alpha^2 \, \beta_{\pm}^2}{(1 - \alpha) \, \beta_{ass}}$$

$\beta_{\pm}$ Coefficient d'activité ionique moyen échelle molaire.
β_{ass} Coefficient d'activité moyen des paires d'ions à la même échelle. Ce dernier est fréquemment donné égal à l'unité.

L'existence certaine de tels regroupements est prouvée expérimentalement par l'action d'un très fort champ électrique qui tend à rompre certaines de ses associations. La conductibilité de la solution s'accroît donc : c'est ce qu'on appelle l'effet WIEN.

Les équations (1) et (2) permettent d'obtenir une nouvelle expression ne contenant que α et $\beta_{\pm}$ comme inconnues.

$\beta_{\pm}$ est déterminé au moyen de la relation :

$$\text{Ln } \gamma_{\pm} = \frac{-A \, |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + Bq\sqrt{I}} = \frac{-\chi \, |z_1 z_2| \dfrac{e^2}{2{,}30 \, \varepsilon k T}}{1 + \chi q} \times \frac{1}{2}$$

$\gamma_{\pm}$ coefficient d'activité ionique moyen dans l'échelle des fractions molaires est voisin de $\beta_{\pm}$ quand les solutions sont diluées.

En tout cas on peut le calculer :

$$\gamma_{\pm} = \beta_{\pm} \frac{d + \dfrac{c}{1\,000}(n \, M_{solvant} - M_{sel})}{d_o}$$

d_o densité du solvant pur,
d densité du soluté,
M masse atomique,
n nombre d'ions-grammes.

Ainsi le degré de dissociation peut être déterminé par approximations successives pour diverses valeurs de c.

Il est important de remarquer que le coefficient d'activité introduit dans ce développement a été calculé à partir de l'hypothèse que le soluté était complètement dissocié.

S'il n'en est rien, ce qui sera précisé par la valeur finale de α, on doit alors revenir aux définitions qui ont servi de base de départ.

Dans le cas simple de formation de paires d'ions identiques aux molécules originelles et électriquement neutres, les 2 coefficients d'activité sont dans le rapport $\gamma \pm = \alpha (\gamma \pm)_\alpha$.

Mais d'autres aggrégats plus complexes peuvent aussi prendre naissance d'autant plus aisément que la constante diélectrique du solvant est faible : association ion-dipôle, triple-ion, quadru-pôle, etc.

Leur énergie potentielle électrostatique atteint aisément une valeur nettement plus élevée que l'énergie thermique moyenne d'une molécule du solvant. De tels ensembles existent probablement. Nous ne considérons pas leur influence car la complexité du calcul, même à partir de modèles très simples, est inextricable.

L'exemple de l'association par paires d'ions, traitée assez en détail ci-dessus, montre déjà que la confrontation des résultats expérimentaux avec la théorie présente de grandes difficultés et exige l'introduction d'un certain nombre de paramètres plus ou moins précisément définis.

Aussi avons-nous tenté d'appliquer une autre méthode d'investigation à ce type de phénomène, méthode basée sur l'existence d'effets galvanomagnétiques dans les solutions électrolytiques.

D. METHODE BASEE SUR LES EFFETS GALVANOMAGNETIQUES

On sait que si une particule matérielle chargée électriquement se déplace dans une région où règne un champ magnétique, elle est déviée à cause de la force de LORENTZ.

Dans une lame métallique parcourue par un courant d'intensité I dans la direction Ox par exemple, et placée dans l'entrefer d'un électro-aimant où B a la direction Oy, apparaît une différence de potentiel suivant Oz.

HALL fut le premier, en 1879, à la mesurer et découvrit ainsi l'effet qui porte son nom.

Dans les années qui suivirent, les hommes de science s'efforcèrent, très nombreux, d'apporter leur contribution à une étude générale de ce phénomène. La plupart des métaux. des alliages et même certains halogénures furent soumis à l'expérience.

En même temps, diverses théories voyaient le jour. Elles suscitèrent des controverses et des discussions qui firent progresser rapidement la connaissance des effets galvano- et thermo-magnétiques. Ce sont les théories d'ETTINGSHAUSEN (1886), NERNST (1887), RIGHI et LEDUC (1887).

Les recherches ne se limitèrent pas aux corps solides. Les gaz et les liquides furent également soumis à l'investigation. Une catégorie particulièrement importante de ces derniers : les électrolytes, ne permit pas aux expérimentateurs d'apporter la preuve de l'existence d'un effet HALL.

Seul un chercheur français, BAGARD publia en 1896 le résultat d'expériences au cours desquelles il avait observé un effet dans les solutions de Sulfate de Cuivre. Le coefficient de HALL avait pour valeur en unités électromagnétiques C.G.S. : $38\ 10^{-7}$.

Une controverse suivit.

ROITI et CHIAVASSA, dans des expériences analogues, n'obtinrent pas de valeurs mesurables.

Van EVERDINGEN et DONNAN montrèrent théoriquement que les valeurs numériques de BAGARD étaient beaucoup trop élevées. Dans les conditions de ses expériences le coefficient aurait dû être de l'ordre de $16\ 10^{-13}$ (u.e.m. C.G.S.). Avec cette valeur, le champ électrique de HALL dans une induction de 1 Wb/m² n'est que de $1{,}6\ 10^{-8}$ V/cm.

La mesure d'une telle différence de potentiel devait être à la limite des possibilités techniques de l'époque. OXLEY rapporte une valeur de l'ordre de 10^{-8} volts pour une expérience dans une solution de Sulfate de Cuivre. La mesure était faite au moyen d'un électromètre capillaire.

Quelques autres tentatives eurent lieu, avant et pendant la première guerre mondiale sans succès.

La question a été reprise de nos jours. Il semble que ce soit EIGEN qui ait mentionné, le premier, de nouvelles recherches dans ce domaine, et la difficulté d'obtenir des résultats. Une communication d'EBSEEB indique des tensions de HALL extraordinairement élevées : V_H = 12 mV pour un courant de commande continu de 30 mA et une induction de 0,1 Wb/m². Plus récemment, LAFORGUE-KANTZER publie pour de tels effets dans les solutions aqueuses acides des valeurs numériques élevées : un exemple type : V_H = 80 mV avec I = 3 mA et B = 1 Wb/m². MERGAULT et PAGES-NELSON dans des expériences similaires donnent des résultats du même ordre de grandeur.

Des recherches personnelles furent entreprises dès 1959 afin d'établir expérimentalement l'existence d'effets galvanomagnétiques dans les solutions électrolytiques. Les différences de potentiel obtenues n'ont jamais été aussi élevées que celles qui viennent d'être citées.

La lecture du voltmètre électronique aux bornes des sondes atteint au maximum une dizaine de microvolts. La dispersion des résultats de nombreuses expériences (valeurs variant de quelques dixièmes à quelques dizaines de microvolts), la connaissance très incomplète des causes de cette dispersion, ont interdit toute publication préliminaire à cette thèse.

Des améliorations successives des cellules, des montages d'alimentation et de détection permirent de réduire les erreurs à une valeur acceptable, compte tenu des difficultés expérimentales.

La description de ces différentes étapes, des nombreux essais et des modifications apportées fait l'objet du Chapitre II.

Certes, cette méthode expérimentale d'investigation n'a pas été souvent employée car on supposait que les effets galvanomagnétiques, et notamment l'effet HALL, étaient caractéristiques de la conductibilité électronique.

La mobilité des porteurs de charges dans le cas d'un métal est de l'ordre de 100 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$, bien supérieure à celle des ions dans les meilleures conducteurs ioniques solides. Celà amena certains auteurs à la conclusion que les effets galvanomagnétiques n'existaient que dans les matériaux à conductibilité électronique.

Les controverses de la fin du XIX^e siècle mentionnées ci-dessus, les innombrables difficultés expérimentales et des résultats aberrants provoquèrent la désaffection des chercheurs pour ce type de recherches.

Dans les 3 tentatives indiquées précédemment, les résultats sont dûs à des phénomènes différents, que nous qualifierons de parasites, et dont nous reparlerons à propos de l'examen théorique de la question.

Dans le domaine du solide, READ et KATZ ont publié des valeurs expérimentales établissant l'existence d'un effet HALL dans des cristaux de NaCl au voisinage de leur point de fusion (780 °C à 610 °C). L'importance de leur découverte était telle qu'elle justifia une publication dans " Physical Review Letters " de novembre 1960, où les auteurs écrivent :

" These measurements, according to our interpretation of the observed signals, represent the first observations of the ionic Hall effect in a solid. "

Ce résultat montre que l'existence d'un effet HALL ne fournit pas un argument irréfutable en faveur d'une conductibilité électronique alors que son absence était utilisée, jusqu'à ces dernières années, comme preuve d'une conductibilité purement ionique.

Or la conductibilité spécifique des cristaux ioniques à l'état solide varie selon les traitements qu'ils ont subi antérieurement. Cette variation est surtout marquée aux basses températures, tandis que les valeurs sont reproductibles au voisinage du point de fusion selon la loi $\sigma = Ae^{-\frac{a}{T}}$. A la température ambiante, pour NaCl, σ varie de 10^{-7} à 10^{-9} $\Omega^{-1}\ cm^{-1}$ et la mobilité de migration de chaque type d'ion est voisine de 1 $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$. Soient μ_+ la mobilité du cation μ_- celle d'anion et $\mu_H = \mu_+ - \mu_-$ la mobilité de HALL apparente puisque les ions se déplacent sous l'action du champ électrique en sens contraire et que leurs charges sont de signe opposé. On conçoit que l'effet reste faible si les μ_+ et μ_- ont des valeurs voisines et qu'un effet HALL devienne difficilement mesurable dans un conducteur ionique.

READ et KATZ ont obtenu pour NaCl vers 700 °C une valeur μ_H voisine de 5×10^{-4} $cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ et la loi qu'ils donnent $\mu_H = A\ T^{-1}\ e^{-\frac{E}{kT}}$ permet de calculer μ_H à la température

ambiante, en supposant la validité de l'expression assurée dans une large gamme de températures.

$$\mu_H\ (NaCl)_{(25\ ^\circ C)} = 1{,}3 \times 10^{-6}\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$$

Cette valeur permet le calcul de $R_H = \frac{\mu_H}{\sigma}$.

Quand on dissout de tels cristaux dans un solvant, on obtient une solution électrolytique. Dans celle-ci soumise à l'action d'un champ électrique les ions acquièrent une certaine vitesse et se déplacent dans le solvant.

Cette vitesse atteint très rapidement une valeur limite en raison du milieu. Elle a été calculée en appliquant la loi de STOKES à l'ion assimilé à une sphère rigide mobile dans un milieu continu. Cette simplification risque de paraître peu fondée, car, pour un ion, les molécules du solvant n'apparaissent pas comme un milieu continu puisqu'elles sont du même ordre de grandeur et parfois même plus grandes que l'ion. Toutefois, la vérification de la règle de WALDEN, $\Lambda\eta$ = cste, à une température donnée, pour un certain nombre de solutions électrolytiques, lui assure une validité suffisante. Les écarts résultent des interactions électrostatiques entre les ions et le solvant. Ce dernier, quand il est polaire, est orienté par les ions en mouvement.

La vitesse de migration est : $\vec{v} = \frac{\vec{F}}{6\pi\eta r} = \frac{ze\vec{E}}{6\pi\eta r}$

r = rayon de l'ion assimilé à une sphère rigide.

Il est bon de remarquer que r n'est que rarement obtenu à partir du rayon cristallin. En effet, la dissolution a détruit le réseau. Comme l'énergie de dissolution est faible pour de nombreux sels, l'énergie de solvatation est à peu près égale à l'énergie de cohésion réticulaire. La plupart des ions se sont donc solvatés ou hydratés et leurs rayons en solution sont différents de leurs rayons cristallins.

G. DARMOIS a étudié un grand nombre de solutions aqueuses salines et montré que l'hydratation des petits ions est très importante. L'eau ainsi fixée solidement augmente probablement le rayon, car l'on doit considérer l'aggrégat : ion plus enveloppe de molécules d'eau comme une particule nouvelle. C'est cet aggrégat et non pas l'ion sec qui participe à la conductibilité.

Voici, tirées de l'ouvrage d'E. et G. DARMOIS les valeurs des rayons cristallins r_c et des rayons de STOKES r_s de quelques ions (en Angström) :

Tableau 1.

Ion	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}	F^-	Cl^-
r_c	0,72	1,01	1,33	0,75	1,05	1,33	1,80
r_s	2,36	1,83	1,24	3,45	3,07	1,65	1,20

Si de plus la solution est soumise à l'action d'un champ magnétique, celui-ci, en application de la loi de LAPLACE, dévie les ions. En raison de la conductibilité, beaucoup plus élevée que dans le cristal solide (par exemple σ de l'ordre de $10^{-2}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ pour une solution aqueuse de NaCl de molarité 0,1) et en dépit de la mobilité de migration ionique plus faible en solution qu'en milieu solide (de l'ordre de $10^{-3}\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$) l'existence de la déviation des porteurs de charge par le champ magnétique est plausible.

Il reste à savoir si des résultats expérimentaux peuvent en apporter la confirmation. Les effets galvanomagnétiques sont certainement faibles. Nous allons calculer l'ordre de grandeur de la différence de potentiel transversale, analogue à celle de HALL dans les métaux, en utilisant un type de calcul et de raisonnement valable pour les conducteurs électroniques solides.

Nous justifierons par la suite cette généralisation.

Assimilons la solution à un milieu conducteur dans lequel deux types de porteurs de charges participent aux phénomènes de transport et limitons-nous à un électrolytique binaire symétrique I - I.

Soit μ_+ et μ_- les mobilités du cation et de l'anion.

$$\vec{v_+} = \mu_+ \vec{E} = \frac{z_+ e \vec{E}}{6\pi\eta r_+} \qquad \vec{v_-} = \mu_- \vec{E} = \frac{z_- e \vec{E}}{6\pi\eta r_-}$$

$$|z_+| = |z_-| = 1$$

Si l'on suppose que chaque ion est sans action sur ses voisins, et réciproquement, on peut écrire l'action du champ magnétique séparément. Cette hypothèse est certainement correcte dans les solutions très diluées pour lesquelles s'appliquent les lois limites de DEBYE, HUECKEL et ONSAGER.

La force électromagnétique qui s'exerce sur chaque type d'ion est :

$$\vec{f_+} = e\,(\vec{v_+} \wedge \vec{B}) \qquad \vec{f_-} = -e\,(\vec{v_-} \wedge \vec{B})$$

$$\vec{f_+} = \frac{e^2}{6\pi\eta r_+}(\vec{E} \wedge \vec{B}) \qquad \vec{f_-} = \frac{e^2}{6\pi\eta r_-}(\vec{E} \wedge \vec{B})$$

f_+ et f_- sont de même sens et d'amplitudes inégales.

Les ions subissent donc 2 forces, l'une primaire, de la forme $\vec{F} = e\vec{E}$ qui leur communique leur vitesse, et l'autre secondaire $\vec{f} = \frac{e^2}{6\pi\eta r}(\vec{E} \wedge \vec{B})$.

Au début du phénomène, les ions déviés dans la direction perpendiculaire au plan $(\vec{E}, \vec{B})$ auront dans un volume élémentaire une distribution locale non uniforme en raison de leurs rayons différents.

Ainsi naît un champ électrique antagoniste, somme de deux champs partiels $\vec{E'_+}$ et $\vec{E'_-}$ dont l'action sur chaque type d'ion annulera exactement la force de LORENTZ.

$$\vec{E'_+} = \frac{e}{6\pi\eta r_+}(\vec{E} \wedge \vec{B})$$

$$\vec{E'_-} = \frac{-e}{6\pi\eta r_-}(\vec{E} \wedge \vec{B})$$

$$\vec{E'} = \vec{E'_+} + \vec{E'_-} = \frac{e}{6\pi\eta}\left[\frac{1}{r_+} - \frac{1}{r_-}\right](\vec{E} \wedge \vec{B}).$$

Par transformation de $\vec{E}$ en $\frac{\vec{J}}{\sigma}$ et de $\vec{J}$ en $\frac{I}{bd}$ si $\vec{J}$ est uniforme et si on considère un volume parallélipipédique de dimensions transversales b et d, d dans la direction de $\vec{B}$ on obtient une expression de forme classique :

$$E' = \frac{BI}{bd}\,\frac{1}{6\pi\eta}\,\frac{e}{\sigma}\left[\frac{1}{r_+} - \frac{1}{r_-}\right]$$

$\vec{J}$ et $\vec{B}$ perpendiculaires ;

et :

$$V = E'b = \frac{IB}{d}\,\frac{1}{6\pi\eta}\,\frac{e}{\sigma}\left[\frac{1}{r_+} - \frac{1}{r_-}\right].$$

Le coefficient $\frac{1}{6\pi\eta}\,\frac{e}{\sigma}\left[\frac{1}{r_+} - \frac{1}{r_-}\right]$ est analogue au coefficient R_H de la théorie de l'effet HALL dans les conducteurs électroniques.

Evaluons l'ordre de grandeur de ce coefficient.

Dans les solutions diluées, la viscosité y est voisine de celle du solvant η_o,

$$\eta = \eta_o(1 + A\sqrt{c})$$

en première approximation d'après FALKENHAGEN. Toutefois, un terme en Bc doit être considéré pour obtenir dans de nombreux cas des résultats valables.

En général, la viscosité augmente avec la concentration. Cependant il faut noter que le coefficient B est négatif pour certains ions en solutions aqueuses. Nous avons adopté la règle de WALDEN et la loi de STOKES.

Or : $$\Lambda_o \eta = \text{cste} = \frac{Fe}{6\pi}\left[\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}\right]$$

le coefficient : $$R'_H = \frac{1}{\sigma}\frac{\Lambda_o}{F}\left[\frac{1}{r_+} - \frac{1}{r_-}\right]\frac{1}{\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}}$$

$$R'_H = \frac{1}{\sigma}\frac{\Lambda_o}{F}\frac{r_- - r_+}{r_- + r_+}$$

ou pour tenir compte d'une dilution dinie on remplace $\Lambda_o \eta$ = cste par $\Lambda \eta^n$ = cste.

n voisin de 1 et $R'_H = \frac{\Lambda}{\sigma} \cdot \frac{1}{F}\frac{r_- - r_+}{r_- + r_+}$

ou : $$R'_H = \frac{1}{cF}\frac{r_- - r_+}{r_- + r_+}$$

d'après la définition de la conductibilité équivalente Λ en fonction de σ.

Un calcul numérique sur une solution de NaCl par exemple de molarité m = 1/10 mole par litre = 1/10 équivalent par litre.

F = 96 500 coulombs par équivalent.

$r_+ = 1{,}83$ Å, $r_- = 1{,}20$ Å } rayons de STOKES $\qquad R'_H \simeq |2 \times 10^{-8}|$ m³ A⁻¹ s⁻¹.

Avec : I = 10 mA, B = 1 Wb m⁻², d = 1 mm $\qquad V \simeq 2 \times 10^{-7}$ volt.

Cette faible valeur explique l'absence quasi-complète de résultats dans ce domaine.

Des calculs semblables pour un certain nombre de solutions aqueuses salines de normalité 1/10 donnent les valeurs suivantes :

Tableau 2.

	Electrolytes	$R'_H \times 10^9$ en m³ A⁻¹ s⁻¹
I - I	LiCl	28
	NaCl	20
	KCl	3
	RbCl	0
	CsCl	0
	NH_4Cl	2,5
II - I	$\frac{1}{2}\,MgCl_2$	48
	$\frac{1}{2}\,CaCl_2$	44
	$\frac{1}{2}\,SrCl_2$	41
	$\frac{1}{2}\,BaCl_2$	41
III - I	$\frac{1}{3}\,AlCl_3$	57
	$\frac{1}{3}\,LaCl_3$	53
	$\frac{1}{3}\,Co\,(NH_3)_6\,Cl_3$	46
I - II	$\frac{1}{2}\,K_2MnO_4$	9
I - III	$\frac{1}{3}\,K_3Fe\,(CN)_6$	45
I - IV	$\frac{1}{4}\,K_4Fe\,(CN)_6$	50

Le calcul numérique peut aussi être entrepris en considérant la structure cristalline du type le plus fréquent des solutés : la structure de NaCl, cubique à faces centrées.

A partir de considérations énergétiques, on peut déterminer certaines conditions géométriques optima. L'indice de coordination obtenu au moyen des rayons ioniques donne :

$$\sqrt{2} - 1 \leqslant \frac{r_+}{r_-} \leqslant \frac{1}{\sqrt{2} - 1}$$

$$R'_H = \frac{1}{c\,F} \frac{1 - \frac{r_+}{r_-}}{1 + \frac{r_+}{r_-}}$$

$$R'_H = \frac{1}{c\,F} \frac{2 - \sqrt{2}}{\sqrt{2}} \text{ ou } \frac{1}{c\,F} \frac{\sqrt{2} - 2}{\sqrt{2}}$$

$$|R'_H| \simeq 4 \times 10^{-8}\ m^3\ A^{-1}\ s^{-1}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle trouvée d'après les rayons des ions en solutions ou rayons de STOKES. On peut y voir un argument en faveur d'une structure quasi-cristalline de la solution, base de certaines théories des liquides dues à EYRING, LENNARD-JONES et KIRKWOOD (cf. HIRSCHFELDER).

Nous nous servons de cette remarque pour justifier la validité de l'hypothèse émise pour le calcul du coefficient galvanomagnétique d'une solution.

Nous nous attacherons tout d'abord à l'état liquide, en exposant sommairement les points de vue les plus généralement admis sur la structure d'un liquide.

Pour simplifier, il ne sera question que de solutions aqueuses, à 25 °C. Cette température est très éloignée de la température critique de l'eau autour de laquelle il est difficile de considérer que le liquide possède une structure quasi-cristalline. Elle est par contre voisine de la température de fusion de l'eau. Si, en première approximation on néglige l'influence des ions dissous, peu nombreux par rapport aux molécules d'eau dans les solutions très diluées, on peut adopter la théorie d'un des auteurs mentionnés ci-dessus. Dans chacune d'elle, en bref, le réseau cristallin est remplacé par une structure de cellules régulièrement distribuées dans l'espace.

Ces théories diffèrent en ce que, selon l'une d'elles, toutes les cellules sont occupées par une molécule d'eau alors que, selon l'autre, certaines cellules sont vides (théorie des trous). Mais pour ce qui est des actions à longue distance caractéristiques de l'état solide, les théories s'accordent : dans un liquide, une molécule donnée n'exerce qu'une action faible au delà de quelques couches voisines immédiates. Les expériences de diffraction de rayon X par un liquide confirment qu'il en est bien ainsi.

Les anomalies de plusieurs propriétés physiques de l'eau portent à penser que ce solvant, le plus répandu dans la nature et le plus utilisé dans les laboratoires, possède une structure quasi-cristalline à la température ambiante.

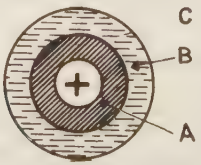
La densité de l'eau, supérieure à celle de la glace, atteint un maximum à 4 °C, ce qui ne saurait indiquer autre chose qu'une structure plus compacte. Toutefois, l'empilement ne peut être considéré comme optimum, car la densité serait alors plus élevée. On doit envisager un arrangement tétraédrique, en raison de l'angle de liaison entre les 2 atomes d'hydrogène et celui d'oxygène, de l'ordre de 109°.

Du fait de la distribution particulière des charges et de la forme de la molécule, la structure est maintenue grâce à des forces essentiellement électrostatiques, comme l'ont démontré BAUER et MAGAT.

Si maintenant on tient compte des ions dissous, il faut s'attendre à une modification importante de la structure quasi-cristalline de l'eau pure.

En effet, au voisinage de chaque ion règne un champ électrostatique intense, de l'ordre de 10^8 V.m^{-1}, en prenant pour ε la valeur de la constante diélectrique de l'eau.

FRANK et WEN YANG WEN ont présenté un modèle dans lequel l'action de ce champ serait divisé en 3 régions.



A - Région " gelée " les molécules d'eau sont immobilisées, orientées en raison de leur moment dipolaire.

B - Région intermédiaire où l'action de l'ion se manifeste par une destruction de la structure de l'eau.

C - Région normale : l'eau y conserve sa structure habituelle.

L'énergie potentielle électrique, ion + molécule, dans la couche A est de l'ordre 10^{-19} Joules, alors qu'à la température ambiante :

$$kT \simeq 4 \cdot 10^{-21} \text{ J.}$$

Il est ainsi possible de calculer le rayon de la région A : on trouve une dizaine d'Angströms pour un ion monovalent. Cette région n'est donc constituée que par quelques couches de molécules d'eau. Avec KCl par exemple : 4 ou 5 pour chaque ion.

Pour les solutions diluées, l'effet de l'ion peut se manifester sans qu'un autre ion soit assez proche et qu'il y ait interférence entre les actions produites par leurs champs respectifs.

Ce n'est plus le cas dans les solutions plus concentrées. La distance séparant 2 ions consécutifs est plus faible : elle atteint 10 Å environ dans un électrolyte I-I pour une concentration normale. Les régions A respectives doivent se chevaucher.

Le nombre de molécules d'eau " gelée " n'augmenterait donc pas proportionnellement à la concentration des ions. D'ailleurs ce serait impossible puisque dans une solution normale d'un électrolyte I-I il y a 2 ions pour environ 55 molécules d'eau. Or, si nous prenons le cas d'un ion sphérique de même rayon que la molécule d'eau supposée sphérique elle aussi, le nombre maximum de molécules d'eau que celui-ci peut fixer est : 12 dans la première couche, 14 dans la deuxième couche à la distance $2r\sqrt{3}$ de l'ion central, etc.

Ainsi, dans les 2 premières couches, l'ion K^+ par exemple fixerait 26 molécules d'eau ; il ne resterait plus d'eau libre.

Un calcul approché indique qu'au delà de la première couche, l'action du champ électrique de l'ion sur les premières molécules d'eau est contrebalancée ou surpassée par l'influence des molécules d'eau voisines. En effet, soit W_{im} : énergie potentielle entre un ion i et une molécule d'eau m. $W_{m_1 m_2}$: énergie entre deux molécules d'eau, l'une m_1 dans la première couche, l'autre m_2 dans la deuxième couche :

$$W_{i,m} = \frac{-e\mu}{r^2_{im}} \qquad \text{pour } \cos\theta = 1.$$

Quant à $W_{m_1 m_2}$, il s'agit de l'énergie entre deux dipôles de moments μ_1 et μ_2, orientés par θ_1 et θ_2 et φ.

$$W_{m_1, m_2} = \frac{-\mu_1 \mu_2}{r^3_{m_1 m_2}} (2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi)$$

Dans le cas de l'orientation la plus favorable :

$$W_{m_1, m_2} = \frac{-2\mu_1 \mu_2}{r^3_{m_1 m_2}}$$

Posons :

$$r_{i, m_1} = r_{m_1, m_2} = 3 \text{ Å}$$

$$W_{i, m_1} \simeq 10^{-19} \text{ J} \qquad W_{m_1, m_2} \simeq 2 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$W_{i, m_2} \simeq \frac{1}{4} W_{i, m_1} \simeq 2 \times 10^{-20} \text{ J} = W_{m_1, m_2}$$

On voit ainsi, très sommairement certes, mais sans aucune incompatibilité, que l'énergie dipôle-dipôle l'emporte sur l'énergie ion-dipôle dès la deuxième couche.

La région A se limiterait ainsi à une seule couche. La région B disparaîtrait ou serait limitée au domaine de l'équilibre entre $W_{i,m}$ et $W_{m_1 m_2}$: c'est la théorie de GURNEY.

Nous rappelons aussi que l'énergie thermique moyenne à la température ambiante est 4×10^{-21}. J, du même ordre de grandeur, et joue un rôle pour détruire ou réduire l'importance de la région A où les molécules sont dans le champ de l'ion prédominant.

Pour résumer, nous disons que la dissolution des ions dans l'eau n'introduit dans la structure de celle-ci qu'une modification localisée. Si la solution est diluée, on peut considérer l'ion pénétrant dans la structure d'une manière analogue à une impureté dans le réseau cristallin. Puisqu'on ne considère pas le réseau comme détruit, par analogie, on ne peut envisager que la structure de l'eau soit elle-même détruite. Si la solution est concentrée, la structure " quasi-cristalline " évoquée ci-dessus peut être remplacée par une structure " micro-cristalline " :

cation + eau liée + eau libre + eau liée + anion.

L'eau libre : région B ou C suivant GURNEY ou FRANK, est plus ou moins importante.

L'homogénéité macroscopique d'une solution, et la neutralité électrique indiquent bien une distribution régulière des ions et de l'eau.

Nous allons maintenant montrer que le passage de l'état solide à l'état liquide ne modifie que faiblement le modèle utilisé pour décrire les phénomènes physiques.

Dans les métaux solides la notion de périodicité, base de l'étude du réseau, débouche sur la théorie des bandes de BLOCH. Au moyen de la définition d'un réseau réciproque on fait intervenir les zones de BRILLOUIN.

Sans entrer dans le détail de la théorie électronique des métaux, il est possible d'affirmer que le modèle de l'électron presque libre rend bien compte, dans la plupart des métaux, de la conductibilité électrique et du phénomène de HALL. Quelques expériences récentes sur les métaux liquides par WILSON, BUSCH et TIECHE, GREENFIELD, CUSACK et KENDALL, confirment que le modèle de l'électron libre peut leur être appliqué.

Des tentatives de justification théorique ont été présentées par ZIMAN et par KNIGHT, BERGER et HEINE.

Un tableau de résultats extraits des travaux de ces auteurs montre la concordance des valeurs mesurées et calculées en $m^3\ A^{-1}\ s^{-1}$.

Tableau 3.

	Na	Zn	Cd	Hg	Ga	Sn	Pb
n_V	1	2	2	2	3	4	4
$10^{11} \times \lvert R_H \rvert$ exp.	25	4,3	7,1	7,5	3,9	4,7	3,5
$10^{11} \times \lvert R_H \rvert$ calc.	25,6	4,90	7,25	7,60	3,95	4,42	5.07

n_V = nombre des électrons de valence,
R_H calc.

$$R_H = \frac{1}{N\, n_V\, e}\,\frac{M}{d}$$

M = masse atomique.
d = masse spécifique.

Seul le plomb ne donne pas un accord satisfaisant.

En conclusion, si l'on se limite aux phénomènes liés à la conductivité électrique, cet exemple des métaux indique que le changement d'état n'altère pas profondément les mécanismes.

CHAPITRE II

Avant de passer en revue les différentes parties du montage expérimental il faut indiquer le principe de la manipulation.

Il s'agit de détecter une différence de potentiel transversale dans une cuve électrolytique parcourue longitudinalement par un courant I et placée dans un champ magnétique perpendiculaire à ce courant.

La formule classique s'exprime par :

$$V = R_H \frac{I\,B}{d}$$

Pour certains matériaux comme les semi-conducteurs, l'effet HALL est important. Il n'existe donc pas de difficultés expérimentales particulières. Par exemple, un courant de 200 mA dans une plaquette d'arséniure d'indium placée dans une induction magnétique de 1 Wb m^{-2} produit une tension de HALL à circuit ouvert de V = 150 mV.

Mais dans un métal, l'effet est beaucoup plus faible. Aux bornes des sondes de HALL d'une plaque de cuivre de 0,1 mm d'épaisseur placée dans une induction de 1 Wb m^{-2} on obtient environ 15 μV avec un courant d'alimentation de 20 ampères.

Dans un électrolyte apparaissent des difficultés. En premier lieu des phénomènes d'électrolyse sont à craindre. Il est donc indispensable d'alimenter la cuve en courant alternatif de fréquence assez élevée. Comme pour les mesures de conductibilité on opère au voisinage de 1 000 Hz. Si on utilise le courant continu, le dégagement gazeux aux électrodes de commande modifie sans cesse, d'une manière aléatoire, la distribution des lignes de courant. Même si ces électrodes se trouvent dans des réservoirs communiquant directement avec l'atmosphère pour faciliter l'évacuation des bulles gazeuses il se produit des perturbations. Plusieurs tentatives échouèrent.

L'usage du courant alternatif offre de plus l'avantage d'éliminer les sources d'erreurs dues aux autres effets thermoélectriques et thermomagnétiques.

Il implique par contre une méthode de compensation de la tension de non alignement plus complexe.

Le réglage du point isoélectrique est difficile à obtenir. Ce point se déplace continuellement à cause des mouvements de la solution.

Pour pallier cet inconvénient on préfère travailler avec un champ magnétique alternatif d'une fréquence différente de celle du courant.

L'effet est alors représenté par la formule :

$$Vm = R_H \frac{Im\,Bm}{2\,d} \cos\,(\omega_1 \pm \omega_2)\,t$$

$$I = Im \sin \omega_1 t \quad B = Bm \sin \omega_2 t.$$

Un instrument de mesure sélectif donne :

$$V\,eff = R_H \frac{I\,eff\,Beff}{\sqrt{2}\,d}$$

aux fréquences $f_1 + f_2$ ou $f_1 - f_2$.

Le réglage du point isoélectrique s'effectue alors moins difficilement puisque la tension à mesurer est à une fréquence très différente.

Néanmoins ce palliatif apporte ses propres désavantages. Des courants induits circulent dans la cuve, des tensions induites se développent aux bornes des électrodes et des sondes. Une modulation parasite peut alors prendre naissance et camoufler le phénomène étudié.

Nous allons décrire dans les paragraphes suivants, les différents types d'appareils utilisés, tantôt modifiés pour réduire les phénomènes parasites qui perturbent les résultats, tantôt complètement remplacés par d'autres dispositifs après de patients examens critiques.

Cet exposé des transformations pratiques peut sembler long et fastidieux. Nous l'avons voulu très détaillé, en raison de l'ampleur et de la diversité des difficultés expérimentales rencontrées dans ce type de recherche.

Dans le dessin de la cuve électrolytique, dans le choix des générateurs, dans la fabrication d'une enceinte thermostatique, dans l'examen des moyens de détection appropriés, de nombreuses tentatives précédèrent le choix du dispositif finalement retenu comme apparaissant le meilleur.

Cet effort peu spectaculaire mais indispensable évitera à ceux qui se consacreront à ce type de recherche de refaire ce lent cheminement.

A. LES CELLULES DE MESURE

I - Les cuves.

1° *Cuves en plexiglass* (fig. 1). (Type A).

Les premières ont été fabriquées par collage de plaques de plexiglass de façon à obtenir un volume parallélipipédique.

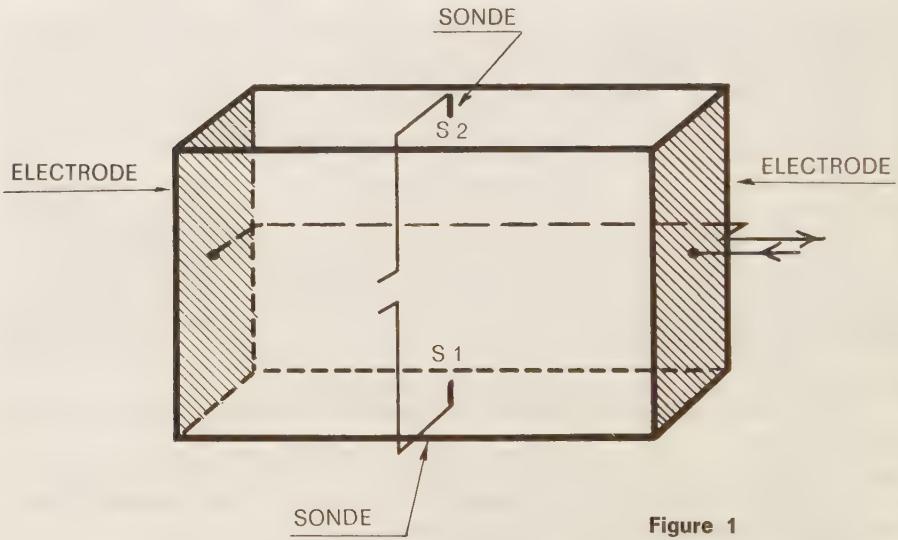


Figure 1

Les électrodes d'amenée du courant sont des plaques d'acier inoxydable puis de platine couvrant les faces extrêmes de surface ld. Une sonde est fixée dans le fond de la cuve du milieu de la surface Ld. L'autre est mobile : elle peut être déplacée soit à la main, soit au moyen de vis micrométriques afin d'obtenir le meilleur alignement avec la sonde fixe. Elles sont l'une et l'autre faites d'un fil métallique : cuivre émaillé, acier inoxydable, puis platine.

La cellule comporte donc une surface libre pour permettre l'alignement de la sonde supérieure.

Ces cuves ne sont pas thermostatées car, en raison de leurs dimensions, l'échauffement de l'électrolyte est faible Par exemple avec KCl de molarité 10^{-3}, avec courant de 1 mA, l'effet Joule est de 6×10^{-2} watts. La variation de température au bout de deux minutes atteint environ 1/10 °C, ce qui n'entraîne qu'une faible variation de la conductibilité de la solution.

Le réglage mécanique de l'alignement de S_1 et S_2 sur une même équipotentielle s'avère inopérant. Les déplacements longitudinaux et transversaux de S_2 ne permettent pas d'obtenir des résultats satisfaisants et durables. L'alignement géométrique se réalise

certes par un dispositif de réglage dans deux dimensions, mais la surface libre de l'électrolyte est trop mobile pour que le point S_2 puisse rester au même potentiel que S_1.

On peut enfoncer S_2 plus profondément pour diminuer l'influence de la surface libre et isoler toute la partie de la sonde qui plonge dans le bain, à l'exclusion de sa section droite ; S_1 étant naturellement isolée de la même manière.

Cette opération apporte quelques améliorations mais elle diminue la distance $S_1 S_2$ et, en conséquence, la différence de potentiel transversale due à un champ électrique transversal engendré par un effet galvanomagnétique.

Ces cuves sont placées verticalement dans un entrefer où $\vec{B}$ est horizontale.

D'autres cuves en plexiglass (fig. 2) collé aussi, avec des électrodes et des sondes de

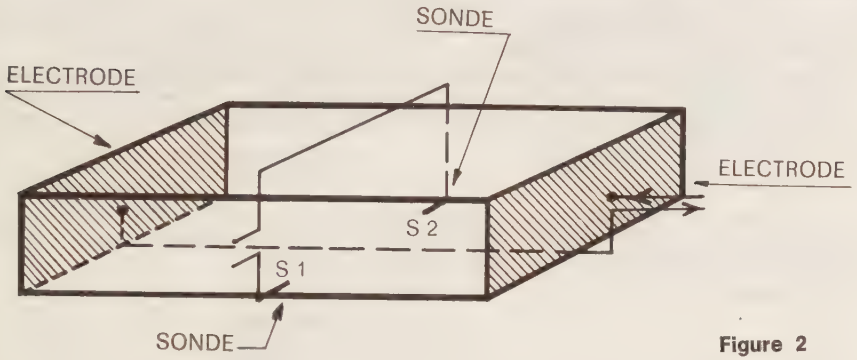


Figure 2

platine sont conçues différemment, avec des sondes S_1 et S_2 géométriquement alignées et fixées dans les parois latérales à 3 mm du fond de la cuve, cette dernière se trouvant placée dans un entrefer où $\vec{B}$ est verticale.

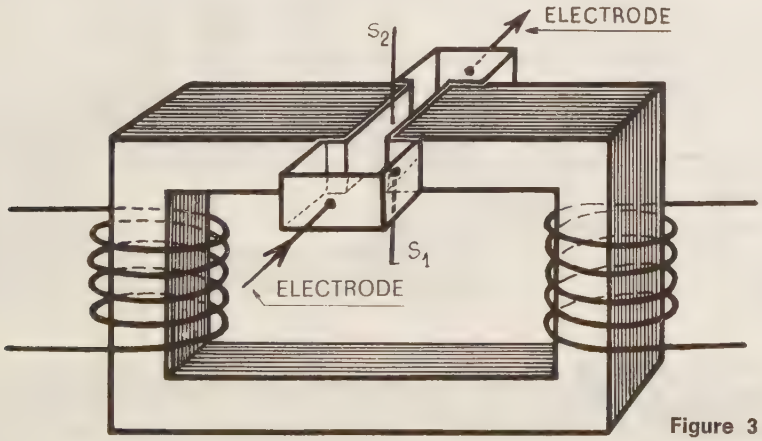


Figure 3

On peut ainsi faire varier l'épaisseur d de la lame d'électrolyte soumise à l'induction magnétique.

Des inconvénients semblables à ceux du système précédent apparaissent. Toutefois, quelques mesures de la différence de potentiel transversale furent faites en fonction de l'épaisseur d de la lame électrolytique (voir les résultats au chapitre III).

Une autre cuve (fig. 3) a été fabriquée par habillage du noyau d'un électro-aimant,

cuve solidaire de ce noyau. Son épaisseur est réduite à 1 mm, celle de l'entrefer à 4 mm car des parois en plexiglass de 1,5 mm ont été collées sur les deux sections droites du noyau. De chaque côté se trouve un réservoir également en plexiglass, plus vaste pour le remplissage, et les électrodes de commande dont la distance peut varier de 107 à 43 mm. Une sonde est fixée au milieu de la base de l'entrefer, la sonde supérieure est mobile.

L'échauffement du noyau de l'électro-aimant alimenté en courant alternatif engendre des courants de convection et des turbulences entre la partie de la cuve située dans l'entrefer et les deux réservoirs latéraux.

Les manifestations indésirables s'observent à travers les parois de plexiglass et à la surface libre du liquide. Les mesures se révélèrent impossibles : l'étude théorique montrera (chapitre IV) que de véritables courants hydrodynamiques peuvent donner naissance à des différences de potentiel transversales élevées et irrégulières.

Une conduite étroite, dans laquelle aurait coulé un liquide thermostatique, aurait pu être creusée dans les parois qui isolent la cuve du noyau : mais cette réalisation aurait détruit l'avantage fondamental du montage, l'étroitesse de l'entrefer et de la cuve.

Dans ces cuves en plexiglass, outre les inconvénients énumérés ci-dessus, existent, en raison du matériau lui-même, des accumulations de charges statiques sur le plexiglass et des fuites dans les parties collées. Les unes et les autres semblent dues à l'action du champ magnétique, sans certitude toutefois.

2° *Cuves en araldite* (fig. 4).

Pour remplacer le plexiglass, le verre n'a pas été retenu, en raison de sa fragilité et de la difficulté de construire une cuve à faces parallèles de faible épaisseur, rigide, à parois minces avec passage des amenées de courant et des sondes.

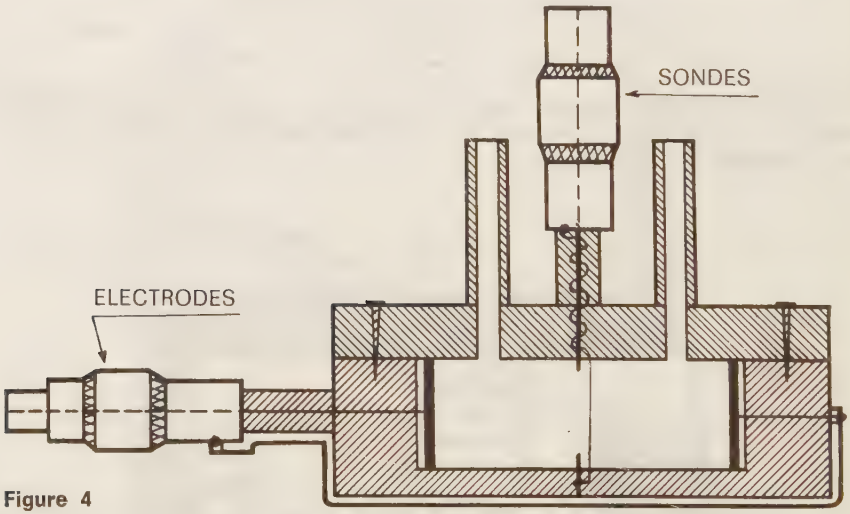


Figure 4

Une résine époxy du type araldite peut être usinée à la fraise avec grande précision : on obtient ainsi une épaisseur très homogène dans toute la cuve (dans le cas d'une cuve de 0,2 cm d'épaisseur, l'erreur relative n'excède pas 5 %).

Des techniques plus modernes (creusement par ultrason), permettant une meilleure précision, ne nous étaient pas accessibles.

Toutefois, le soin apporté à la fabrication des cuves réduit la contribution de la variable épaisseur dans l'erreur totale de la mesure.

Certaines cuves sont munies d'un couvercle sur lequel sont collés deux tubes de remplissage et la sonde supérieure. On le fixe sur le bloc cuve au moyen de vis. Un joint en caoutchouc assure l'étanchéité qui s'est révélée capricieuse. (Type B).

Ainsi la surface du liquide n'est plus libre, et il n'y a pas de variations aléatoires de la différence de potentiel aux bornes des sondes comme dans les cas décrits précédemment.

L'épaisseur de ces cuves ne peut être très faible car le remplissage par les tubes serait alors très difficile : elle excède 1 mm. Les deux tubes se trouvent de part et d'autre de la sonde supérieure, à 2 cm, pour ne pas créer de perturbations au voisinage de celle-ci.

Enfin une dernière série de cuves d'épaisseur plus faible (fig. 5) fut aussi construite. Le remplissage s'effectue au moyen de 2 réservoirs latéraux dans lesquels se trouvent les électrodes de commande ; leur volume est de $3 \times 1{,}5 \times 1$ cm³. (Type C).

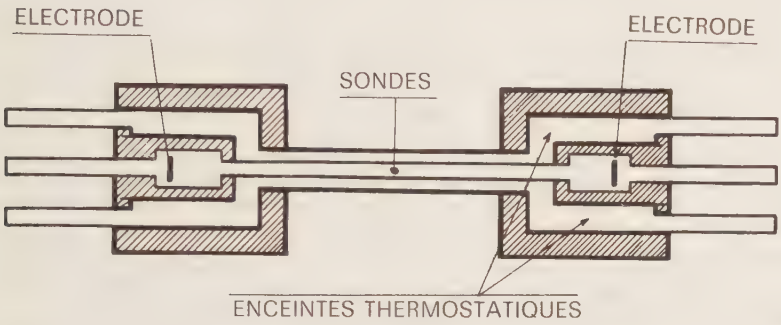
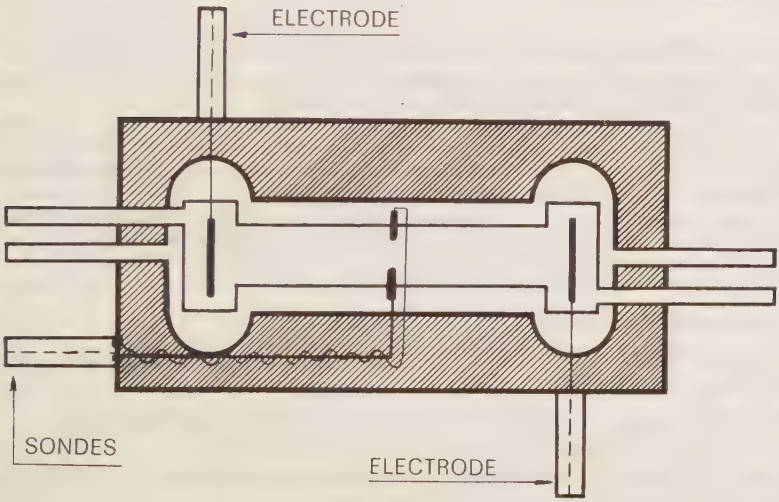


Figure 5



Elles sont entourées de canaux de circulation de liquide thermostatique.

La conception de la plus grande visait à éloigner les électrodes de commande de la région où règne un champ magnétique intense. On espérait mettre en évidence la perturbation de $\vec{B}$ sur les électrodes en comparant les résultats d'expériences semblables sur les cuves plus petites. Mais rien n'est apparu, en raison de l'existence d'autres phénomènes parasites plus importants.

En conclusion de cette description, signalons que le rapport entre la longueur et la largeur (ou hauteur) des cuves est toujours supérieur ou égal à 3. Nous prenons ainsi en considération les études de certains chercheurs sur l'importance des dimensions et des dispositifs expérimentaux pour les recherches sur les effets galvanomagnétiques dans les métaux ou les semi-conducteurs.

Tableau 4.

Type de cuve		Longueur (cm)	Largeur (cm)	Epaisseur (cm)
A	N° 1	8	2	0,5 ± 0,05
	N° 2	8	2	1,0 ± 0,05
	N° 3	8	2	1,5 ± 0,05
	N° 4	8	2	2,5 ± 0,05
B	N° 1	6	2	0,2 ± 0,01
	N° 2	6	2	0,3 ± 0,01
C	N° 1	15	4	0,1 ± 0,02
	N° 2	5	1	0,02 ± 0,004
	N° 3	5	1	0,04 ± 0,004
	N° 4	5	1	0,06 ± 0,004

Nous n'indiquons la précision que sur l'épaisseur, seule grandeur intervenant dans le calcul. On remarque, pour la cuve C_1, l'erreur importante due à des flexions de la paroi très mince (1,5 mm) et très longue.

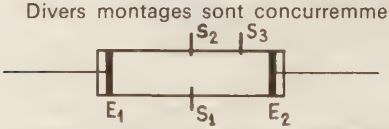
Si l'échantillon est carré $\frac{L}{l} = 1$, la valeur observée de la constante de HALL atteint 70 % de la valeur réelle, ainsi que le rapporte PUTLEY. Le champ de HALL est alors partiellement court-circuité par les électrodes de commande.

La différence de conductibilité des 2 milieux : électrolyte d'une part et platine des électrodes et sondes de l'autre, doit encore accroître ces inconvénients. Aussi avons-nous toujours choisi une longueur trois fois supérieure à la largeur, ce qui évite les corrections des effets dus à la longueur finie de la cuve.

En outre, le soin apporté à la fabrication de chaque cellule, parfaitement symétrique, permet de réduire les courants hydrodynamiques longitudinaux dans la région centrale de la cuve entre les sondes.

II - Electrodes et sondes.

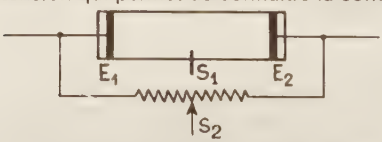
Divers montages sont concurremment utilisés par les expérimentateurs.



1° *Dispositif à 5 électrodes :*

E_1, E_2 : électrodes de commande.
S_1, S_2, S_3 : sondes.

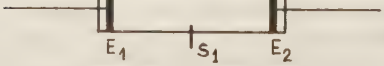
Entre S_1 et S_2, on mesure la différence de potentiel de HALL, et entre S_2 et S_3 la chute de tension qui permet de connaître la conductibilité.



2° *Dispositif à 3 électrodes :*

E_1, E_2 : semblables à 1°.

Une seule sonde S_1 sur l'échantillon qui est shunté par un potentiomètre. La différence de potentiel de HALL est mesurée entre S_1 et S_2. Elle n'est que la moitié de la différence de potentiel que l'on obtiendrait si la deuxième sonde se trouvait aussi sur l'échantillon.



3° *Dispositif à 4 électrodes :*

C'est celui que nous utilisons. Il ne permet pas la mesure directe de la conductibilité sur l'échantillon comme en 1°, mais il évite un passage étanche supplémentaire dans les parois de la cuve. (Il est vrai que le deuxième montage réduit au minimum ces passages : mais nos cuves étant alimentées en courant alter-

natif, il faut adjoindre une capacité variable pour obtenir une compensation en amplitude et en phase ; l'équilibre est alors difficile à établir et à maintenir).

Les électrodes E_1 et E_2 sont des plaques de platine poli dont la surface égale celle des parois contre lesquelles elles sont placées (cuves des fig. 1, 2, 3 et 4).

Leur surface est supérieure quand elles sont situées dans les réservoirs des dernières cuves. Leurs faces arrières et les tranches sont isolées par une couche d'araldite. Seules sont en contact électrique avec la solution les deux faces en regard l'une de l'autre.

Les deux sondes, en fil de platine poli de diamètre variant de 2/10 à 1 mm, plongent d'environ 0,5 mm dans la cuve. Seules les sections droites des 2 fils en vis-à-vis sont dénudées.

Le centrage mécanique de ces 2 pointes l'une en face de l'autre s'effectue avec un soin extrême afin d'éviter un décalage géométrique qui entraînerait un positionnement sur des équipotentielles différentes lorsque le courant de commande passe dans la cuve.

La place de chaque électrode de commande par rapport à ces sondes doit donc aussi être fixée rigoureusement.

Notons que, dans les cuves de type A, quand S_2 est proche de la surface libre de la solution, la concentration des ions dans le volume qui entoure S_2 diffère de celle de la solution à cause des phénomènes de tension superficielle : il en résulte un gradient de concentration local et d'éventuelles perturbations électriques. Malgré la faible épaisseur de la couche interfaciale, les mouvements du liquide peuvent y amener S_2 ce qui augmente les phénomènes parasites.

Dans les autres cuves, où les phénomènes parasites ne sont pas à craindre, les sondes ne plongent qu'au minimum dans la solution, afin de ne pas modifier les lignes de courant.

Pour les fils et les câblages d'amenées du courant aux électrodes deux solutions se présentent :

— soit un fil coaxial avec une borne de même type sur la cuve,

— soit deux fils séparés avec deux bornes.

Dans le premier cas, quelle que soit la position de la borne sur la cuve, le branchement d'une des électrodes au moins oblige à faire passer un long fil dans une paroi. Celui-ci traverse ainsi tout l'entrefer. Dans le cas d'une induction magnétique alternative naît un courant induit.

En plus existe un couplage capacitif entre ce fil et la solution, séparés par une mince paroi diélectrique.

Dans le second cas, cet inconvénient disparaît, mais le circuit extérieur est plus sensible à l'environnement que précédemment.

Les deux montages ont été employés.

Les mêmes difficultés apparaissent pour le câblage des fils de sonde. Le fil de S_1 est ramené vers S_2 aussi exactement que possible dans le plan de section droite contenant les sondes afin de réduire au minimum la boucle traversée par le flux de $\vec{B}$. Puis on torsade très serré ces deux fils jusqu'à la borne coaxiale de sortie.

Malgré le soin apporté à ce branchement il fut impossible d'obtenir, aux bornes des sondes des cuves B ou C_2, C_3, C_4, moins de 10 mV avec une induction magnétique de 0,1 tesla et de fréquence 1 300 Herz.

Avec la cuve C_1, cette tension s'est même élevée à 150 mV, à cause des grandes dimensions et du plus long trajet de retour du fil de sonde S_1 à travers le champ.

Indiquons enfin que le remplissage des cuves (types B et C) s'effectue après avoir obtenu un vide partiel afin d'éviter la formation de bulles gazeuses qui modifient les lignes de courant, à moins qu'elles n'adhèrent à la sonde supérieure, isolant celle-ci de la solution et empêchant toute mesure.

B. L'ALIMENTATION

I - Générateurs.

Une solution consiste à utiliser deux générateurs basse fréquence R-C, l'un pour alimenter la cellule, et l'autre pour les bobines de l'électro-aimant. Le taux de distorsion des appareils utilisés est de 0,5 % et leur stabilité en fréquence s'avère satisfaisante : de l'ordre de 0,5 %.

On peut aussi employer le montage suivant : un moteur à hystérésis entraîne un disque percé de trous disposés régulièrement sur trois couronnes circulaires (voir photographie).

La couronne extérieure comporte N_1 trous, la deuxième N_2 trous, la troisième $N_3 = N_1 - N_2$ trous.

Au-dessus de chacune se trouve une lampe électrique (6 V, 0,3 A) et au-dessous une cellule photoélectrique.

Aux bornes des 3 cellules, on dispose des tensions suffisantes, à 3 fréquences différentes pour attaquer un amplificateur.

L'ensemble de ces lampes et cellules correspondantes est fixé sur un même bras, solidaire du bâti, et dirigé suivant un rayon du disque.

La perforation des trous est effectuée de telle sorte que pour une position donnée un trou de chaque couronne se trouve en face d'un groupe lampe-cellule. On obtient ainsi le synchronisme des signaux.

Deux bras supplémentaires mais mobiles portent chacun une lampe et une cellule. Ils peuvent être déplacés concentriquement à l'axe du disque et chaque unité lampe cellule peut être centrée sur une des 3 couronnes. Ce déphasage géométrique s'obtient facilement avec une précision assez bonne.

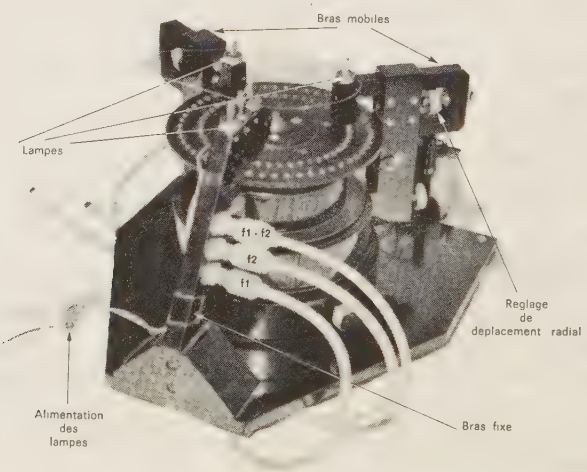
Le moteur tourne à une vitesse rigoureusement constante et proportionnelle à la fréquence. Il peut être alimenté par le secteur ou par un générateur basse fréquence suivi d'un amplificateur de puissance. Sa consommation est d'environ 15 watts.

Avec le secteur, la vitesse de rotation atteint 1 500 tr/mn. Les fréquences multiples paires de cette fréquence fondamentale correspondent au fondamental et aux harmoniques du secteur et sont présentes dans les signaux.

La variante avec générateur présente l'avantage de les éliminer. Il existe néanmoins dans chaque tension aux bornes des cellules photoélectriques un taux important de signaux à des fréquences multiples de la fréquence de rotation. Cela, malgré le grand soin apporté à l'usinage du disque et au percement des trous après repérage de leur centre au moyen d'une machine à diviser de précision.

De plus, des vibrations à la torsion et à la flexion de l'arbre moteur introduisent des fréquences parasites.

La position verticale de fonctionnement du moteur s'avère la meilleure.



La photographie montre les emplacements des dispositifs décrits brièvement ci-dessus.

Les disques sont fabriqués en laiton ou en dural. Les diverses combinaisons apparaissent dans le tableau ci-dessous :

Tableau 5.

Couronnes	Extérieure			Moyenne			Intérieure		
Nombre de trous	50	50	52	31	47	47	19	5	3
Fréquence f. en Hz	1 250	1 250	1 300	775	1 175	1 175	475	125	75

Les fréquences indiquées correspondent à une alimentation du moteur par le secteur.

Pour éviter de retrouver des tensions à des fréquences multiples de la tension d'alimentation du moteur dans les signaux à la sortie des cellules photoélectriques, on a essayé un montage avec pignon d'attaque sur l'arbre moteur et un engrenage sur un arbre de renvoi. Le rapport de réduction était de 2/3, ce qui procurait des fréquences de 833,3, 516,6 et 316,6 pour un des disques. Mais il fallut abandonner cette solution car le jeu entre le pignon et l'engrenage introduisait des vibrations sur le disque. Un dispositif de rattrapage de jeu n'a pas apporté les améliorations espérées.

En tout cas, même avec les disques fixés directement sur l'arbre-moteur, on obtient des tensions qui contiennent un taux important d'harmoniques : en moyenne 10 % à la sortie des cellules.

Celles-ci sont des photo-diodes dont l'élément photo-sensible (1 mm²) à fonction P-N au germanium se trouve derrière une lentille de 3 mm de diamètre. Leur sensibilité en fréquence reste constante jusqu'à 5 000 Hz environ. Un éclairement de 100 lux au moyen d'une lampe à incandescence placée à 1 m de la cellule donne un courant d'environ 5 microampères.

Polarisées convenablement (de — 4 à — 20 V) elles délivrent un courant suffisant pour attaquer un multivibrateur monostable dont le seuil de déclenchement est réglé de manière à ne fonctionner que pour l'amplitude maxima correspondant à la fréquence fondamentale. Ainsi sont éliminées les tensions parasites à des fréquences k N, multiples de la rotation du moteur, dont l'une est égale à $N_3N = (N_1 - N_2)$ N fréquence de détection.

II - Amplificateurs.

La tension carrée à la sortie de chaque multivibrateur est injectée dans un amplificateur sélectif dont le gain variable peut atteindre 55 db et qui atténue de 35 db l'harmonique 2. Le taux de distorsion de l'appareil est inférieur à 0,5 %.

Chacun alimente à son tour un amplificateur de puissance.

L'un, à haute impédance de sortie, à intensité régulée, de 25 watts, sert à alimenter les cuves électrolytiques. Il permet de faire circuler un courant de 10 mA dans 200 000 Ω. Le taux de distorsion est alors de 1,5 % à 1 000 Hz. Un commutateur sur le transformateur de sortie offre la possibilité de travailler dans d'excellentes conditions avec des impédances de charge allant de 2 à 200 kΩ. La tension aux bornes de sortie s'élève à plus de 2 000 V dans le cas d'un débit de 10 mA dans 200 kΩ par exemple. En circuit ouvert, la contre réaction n'agit plus ; la tension très élevée peut être dangereuse.

L'autre amplificateur est au contraire à forte résistance interne. On l'utilise soit pour alimenter les bobines de l'électro-aimant, soit pour délivrer un courant de commande dans une plaquette d'arséniure d'Indium qui sert de comparaison.

Enfin, un amplificateur de grande puissance est consacré exclusivement à l'alimentation de l'électro-aimant. On dispose de 240 watts à la sortie avec un taux de distorsion inférieur à 5 % pour des puissances voisines du maximum.

C. LES DISPOSITIFS DE MESURE

I - Détection.

Les solutions présentent aux bornes des sondes une impédance élevée. Il est indiqué d'utiliser un voltmètre électronique.

Les deux sondes sont reliées au système détecteur par l'intermédiaire d'un transformateur écran 1/1 au moyen d'un câble coaxial. Le détecteur le plus utilisé est un analyseur de fréquences de sensibilité maximum : 100 μV. Une sélectivité d'octave variable de 20 à 40 db réduit les tensions parasites (tension de non alignement des sondes V_{na} à la fréquence f_1 et, dans le cas d'expériences en champ magnétique alternatif, tension induite V_i à la fréquence f_2). On choisit en général la fréquence $f_1 - f_2$ pour éviter de se trouver au voisinage de l'harmonique 2 de f_1 ou de f_2 puisque, dans les deux cas (tableau 5) ces deux fréquences ont été choisies voisines l'une de l'autre. Un exemple typique : $f_1 = 1\,250$ Hz et $f_2 = 1\,175$ Hz donne $f_1 - f_2 = 75$ Hz et $f_1 + f_2 = 2\,425$ Hz voisin de $2f_1 = 2\,500$ Hz et de $2f_2 = 2\,350$ Hz.

Si ces tensions sont trop élevées malgré les compensations mentionnées ci-après, un filtre très sélectif (atténuation de — 80 db) permet de ramener celle qui a la plus grande amplitude à un niveau très bas, inférieur à 1 μV. De plus, il atténue l'autre tension de fréquence voisine, plus faiblement, mais suffisamment pour que son niveau soit inférieur à 10 μV.

Un préamplificateur à faible bruit précède l'analyseur de fréquences pour le cas où la tension à détecter est très faible. Un système de filtres réduit la bande passante et élimine le résidu des tensions parasites à l'entrée de l'analyseur. L'impédance d'entrée est de 50 MΩ shunté par environ 10 pF. Le gain varie de 20 à 80 db. Une batterie au Nickel-Cadmium alimente l'appareil, ce qui évite des signaux parasites à la fréquence du secteur.

L'analyseur peut être remplacé par un détecteur synchrone qui offre l'avantage de constater les variations de phase de la tension à mesurer. Un oscillateur incorporé permet de l'utiliser comme générateur d'une des fréquences.

Dans le cas d'un champ magnétique continu la tension à mesurer est verrouillée à la fréquence précise d'alimentation de la cuve, prélevée sur l'oscillateur interne. Le gain atteint 80 db environ.

Un signal inférieur de 40 db au bruit blanc dans une bande passante de 1 kHz, symétrique autour de la fréquence du signal peut être détecté dans un rapport signal/bruit égal à un.

L'harmonique 2 est atténuée de 60 db.

A la sortie du détecteur synchrone se trouve un filtre RC dont la constante de temps peut prendre les valeurs 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} 1, 3, et 10 secondes. Cet appareil, d'acquisition récente, utilisé dans quelques manipulations seulement, s'avère extrêmement satisfaisant. Auparavant, la construction personnelle d'un démodulateur en anneau, dispositif analogue, avait été menée à bien. Son fonctionnement se montrait parfois instable, les diodes Zener étant très sensibles aux variations de température. Il est alimenté par le signal de référence de la photodiode de la couronne intérieure du disque, filtré par un amplificateur sélectif, et amplifié en puissance. Un signal carré de 4 V environ à la sortie attaque le démodulateur.

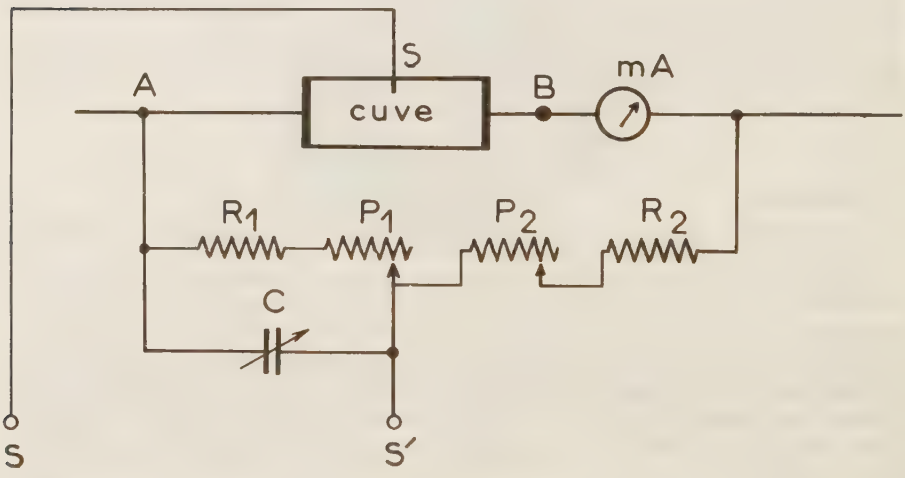
Le signal à mesurer est préalablement amplifié sélectivement avant d'être injecté dans le démodulateur.

II - Compensation.

1° *Compensation de la tension de non alignement V_{na} :*

Divers types ont été essayés :

a) Un potentiomètre de grande résistance est mis en parallèle sur la cuve qui n'a qu'une seule sonde. On le règle de manière à obtenir une égalité entre le potentiel de son point milieu variable et celui de la sonde S.



Ce montage suffit en courant continu. Il exige deux résistances R_1 et R_2 de même ordre de grandeur que celle de la solution électrolytique et, entre elles, deux potentiomètres : l'un, P_1, pour un réglage grossier et l'autre, P_2, de faible résistance, pour un alignement précis.

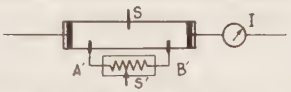
En outre, puisque nous opérons en courant alternatif, il est indispensable de réaliser l'égalité de phase. Pour cela on adjoint un condensateur C, de capacité variable, en parallèle avec une des branches $R_1 + P_1 + xP_2$ ou $R_2 + (1-x)\,P_2$; ou bien C peut être mis en série avec le diviseur potentiométrique R_1, P_1, P_2, R_2.

On ajuste P_1, P_2 et C pour obtenir l'équilibre, zéro, ou plus exactement un minimum de l'ordre de quelques μV dans un exemple type : I = 2 mA, $V_A - V_B$ = 9 V, quand le champ magnétique est nul.

Quand l'électro-aimant est alimenté, la tension qui apparaît aux bornes S et S' n'est que la moitié de la " tension de HALL " qu'on lirait sur l'appareil de mesure si la deuxième sonde S' se trouvait elle aussi dans la cuve en face de S.

Si cette méthode présente l'avantage de n'avoir qu'une sonde dans la cuve, en contre partie, on divise par deux une tension déjà très faible et d'autre part, le réglage de l'équilibre est extrêmement délicat.

Une variante consiste à mettre le diviseur potentiométrique en parallèle aux bornes de deux sondes qui se trouvent dans la cuve, disposées comme l'indique le schéma ci-contre. Le condensateur est adjoint, comme précédemment. On peut ainsi utiliser les bornes A' et B' et mesurer la différence de potentiel $V_{A'} - V_{B'}$, qui, avec la connaissance de I, donne la conductivité de la solution en évitant les effets au voisinage des électrodes d'amenée du courant.

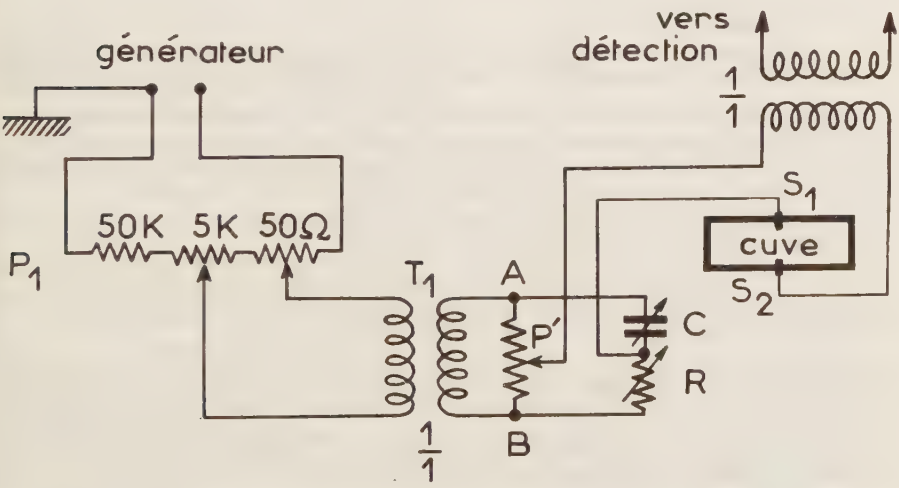


Néanmoins, la faible dimension des cuves, la difficulté d'obtenir des sorties avec des fils de longueur minima afin d'éviter les boucles gênantes dans un champ magnétique alternatif, conduisirent à rejeter cette solution, après de nombreuses tentatives dont aucune n'a donné des résultats satisfaisants.

b) Au lieu de prélever la tension aux bornes de la cuve, il apparut préférable de la prendre sur une sortie du générateur d'alimentation.

Cette sortie avait une impédance interne de 100 Ω pour le générateur RC.

On a branché entre ses bornes, dont l'une est la masse, le circuit de compensation en amplitude et en phase, plus complexe, mais dont la variation du réglage de la phase ne réagit pas sur l'amplitude. Il est représenté par le schéma suivant :



Le premier diviseur potentiométrique P_1 sert à régler l'amplitude V aux bornes du potentiomètre AB. On obtient entre le point P' et une des extrémités A, $\frac{V}{2}$ avec précision. C et R variables modifient la phase. On annule ainsi la tension V_{na} en injectant cette tension de compensation en série avec la cuve.

L'introduction de ce circuit dans celui des sondes non alimenté ne modifie pas sensiblement la lecture directe de V_{na}, que l'on peut faire directement aux bornes des sondes S_1 et S_2.

Le transformateur T_1 (écran 1/1) est nécessaire pour isoler le circuit des sondes de la masse à laquelle est reliée l'alimentation du déphaseur.

Le seul inconvénient semble résulter de la non régulation en intensité de la sortie du générateur BF. Il peut être alors préférable de prélever cette tension aux bornes d'une résistance soignée en série avec la cuve, puisque la sortie de l'amplificateur de puissance est à intensité constante.

2° *Compensation de la tension induite V_i :*

Une tare importante de la mesure en champ magnétique alternatif réside dans l'existence de phénomènes d'induction dans la solution et dans les circuits : alimentation, sondes.

On a déjà évoqué (paragraphe A) le soin apporté au câblage des fils de connection.

Une bobine d'induction, placée dans le champ ou sur le noyau de l'électro-aimant, alimente un montage de compensation avec déphaseur de même type que celui de V_{na} (voir 1°, b) et est mis en série avec lui.

Il est difficile d'éviter les réactions de l'un sur l'autre quand on modifie les réglages respectifs pour obtenir un minimum pour chaque tension.

En raison de ces difficultés, il semble préférable de ne procéder qu'à la compensation d'une seule des deux tensions parasites. En effet puisqu'il s'agit d'éviter que se produise entre V_{na} et V_i une modulation étrangère au phénomène étudié, il suffit d'annuler une des deux, en l'occurence celle dont le niveau est le plus élevé. L'autre est alors filtrée pour ne pas surcharger l'étage d'entrée du préamplificateur.

D. LES MONTAGES ANNEXES

I - Cuve thermostatique.

Une exigence du montage amène à lui donner des dimensions restreintes. En effet, l'entrefer de l'électro-aimant doit être aussi faible que possible afin de réduire les flux de fuite et d'augmenter l'amplitude et l'homogénéité de $\vec{B}$. Cette cuve est à circulation.

Sa fabrication est tout à fait symétrique de celle de la cuve électrolytique. Le schéma de l'ensemble est donné dans la figure 5. Chaque enceinte peut être alimentée individuellement ou par un bypass, ou encore par connection directe de deux ajustages.

La profondeur du canal de circulation dans la région centrale est très faible : 1 mm, ce qui donne à l'ensemble une épaisseur totale de 8 mm.

Mais il semble bien que l'avantage d'un entrefer réduit soit détruit par l'inconvénient du canal trop étroit, qui cause une perte de charge importante. Pour maintenir une circulation suffisante, le débit est augmenté ; il apparaît alors des phénomènes parasites probablement dus au frottement du liquide thermostatique sur la paroi.

Ce liquide est de l'huile de vaseline pure. L'eau, même distillée, ne peut convenir car elle devient rapidement assez conductrice pour introduire des causes supplémentaires d'erreurs. Il existe en effet un couplage capacitif entre les deux lames liquides conductrices. Comme l'une d'elles est entraînée par une pompe, il apparaît aux bornes une tension à la fréquence de rotation du moteur de la pompe et de ses harmoniques. Une mise à la terre du bain thermostatique ne change pas sensiblement la situation.

De plus, l'admission et l'évacuation du liquide au moyen de tuyaux reliant le bain à la cuve forment une boucle dans le champ magnétique. La conséquence est une autre tension parasite à la fréquence du champ. Avec l'huile, tout est amélioré, mais pas complètement annulé. Il reste les charges d'origine " tribo-électrique " sur les parois isolantes. Elles forment croyons-nous, un condensateur avec les ions de la solution électrolytique. La moindre variation de débit de la pompe modifie la densité de ces charges. Il devient alors difficile d'obtenir une compensation stable de la tension de non alignement.

II - Electro-aimants.

1° *Noyau*

La nécessité d'opérer dans un champ magnétique alternatif de fréquence relativement élevée implique l'utilisation d'un électro-aimant dont le noyau est constitué d'alliages à hautes qualités magnétiques, laminés en feuilles aussi minces que possible.

Différents essais, portant sur plusieurs alliages, furent tentés. Nous avons retenu le Mumétal au molybdène en bandes de 50 mm de largeur et 5/100 mm d'épaisseur, avec les caractéristiques suivantes :

$\mu = 30\,000$
μ max. = de 60 000 à 120 000
B. satur = 0,8 Wb/m²
champ pour lequel μ est maximum : 2 à 4 A.t/m.

La résistivité élevée : $58 \times 10^{-8} \Omega$ m réduit les pertes par courants de Foucault dans les tôles. Un calcul classique de ces pertes donne l'évaluation suivante :

$$W = \frac{\pi^2}{6} \gamma e^2 f^2 B^2 \text{ par unité de volume}$$

$$\gamma = \frac{1}{58} 10^8 \Omega^{-1} m^{-1} \quad e = 5 \times 10^{-5} \text{ m}$$

$$B = 0{,}5 \text{ Wb/m}^2 \quad W = 1{,}7 \text{ kW/m}^3.$$

Or le volume de l'électro-aimant construit est approximativement 2,5 dm³. D'où une perte totale d'à peu près 4 W.

Les pertes par hystérésis n'atteignent pas 5×10^{-3} W/cm³ à 1 000 Hz. D'où une perte d'environ 12 W, ce qui porte le total à environ 16 W. Ce total est élevé, malgré le choix du mumétal, qui, outre sa forte résistivité a un cycle d'hystérésis très fermé : les pertes du mumétal sont 6 à 7 fois inférieures à celles d'un anhyster.

Les tôles, traitées thermiquement et vernies sur une seule face, ont été collées à la résine époxy (stycast) et enrobées pour donner une grande rigidité à l'ensemble, après avoir été empilées pour former par imbrication un circuit magnétique de section 5 × 5 cm² (voir schéma ci-contre). Une partie mobile permet de faire varier l'entrefer. La longueur moyenne du circuit magnétique avec un entrefer nul est de 90 cm. Il est mis à la terre.

Des essais avec un noyau de ferrite à la place du noyau de tôles métalliques ont abouti, dans le cas de ferrites Ferroxcube 3 c, à des pertes hystérétiques deux fois plus faibles seulement que celles enregistrées avec le mumétal ; les pertes totales atteignaient 5×10^{-3} W/cm³, ce qui correspond aux pertes hystérétiques du mumétal. On n'obtenait que des noyaux de dimensions réduites ; l'usinage des barreaux était très délicat et un certain nombre d'entre eux étaient mis hors d'usage lors de la préparation d'entrefer.

2° *Bobinage*

Placés symétriquement par rapport à l'entrefer, ces bobines de longueur faible par rapport à leur rayon moyen agissent comme des bobines de Helmholtz.

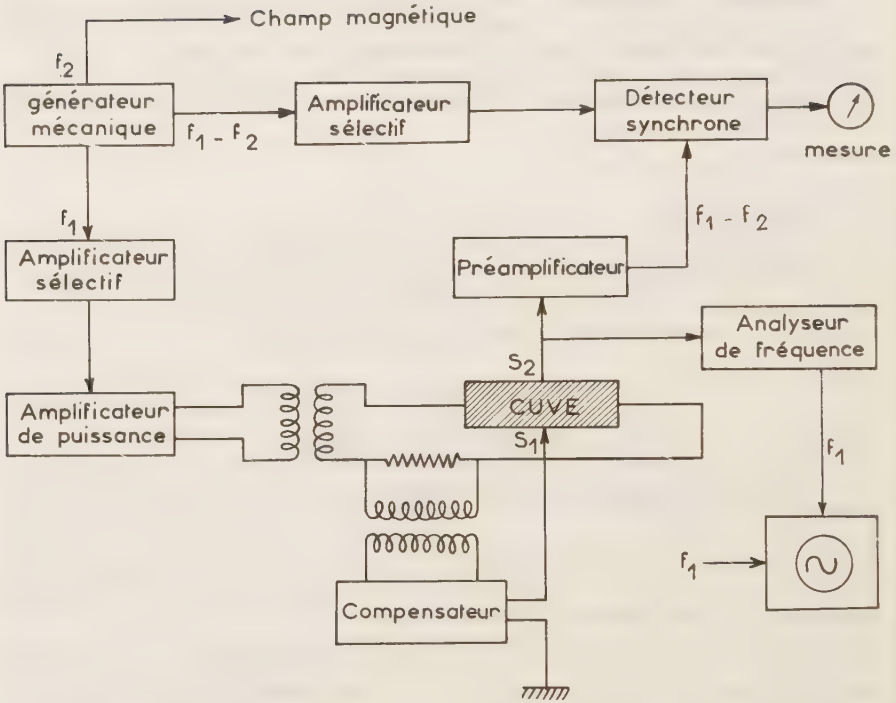
Un déplacement autour de leur position symétrique permet d'améliorer l'homogénéité du champ magnétique dans l'entrefer. $R_e = 12$ cm (rayon extérieur), $R_i = 6$ cm (rayon intérieur), $l = 6$ cm.

La carcasse en bakélite de 5 mm d'épaisseur a les dimensions hors tout d'un carré de 15 cm de côté, perforé de trous pour le refroidissement par air comprimé, dans le cas d'un usage prolongé.

Chaque couche contient 29 spires de fil de cuivre émaillé de diamètre = 20/10 mm ; 29 couches ont été enroulées ; soit au total 741 spires par bobines. R = 2,1 Ω. Elles sont branchées avec des condensateurs constituant un circuit de résonance série.

Un électro-aimant continu, permettant d'obtenir des inductions intenses de l'ordre de 1,5 Wb.m^{-2} dans un entrefer de 1 cm est également utilisé. Son alimentation est stabilisée en courant.

Schéma général du montage



Une variante consiste à remplacer le générateur mécanique par deux générateurs BF pour f_1 et f_2, et le détecteur synchrone par un analyseur de fréquence accordé sur f_1-f_2.

On peut aussi relier le circuit des sondes au préamplificateur par l'intermédiaire d'un transformateur soigneusement blindé.

L'analyseur de fréquence du schéma, suivi d'un oscillographe, sert à contrôler le réglage de la compensation de la tension parasite V_{na} entre S_1 et S_2.

REMARQUES GENERALES

La mise à la terre et le choix des points du montage devant y être reliés sont délicats.

Le plus souvent, la cuve est isolée complètement :

1° par un transformateur dans le circuit d'alimentation à la sortie de l'amplificateur de puissance,

2° par un transformateur écran 1/1 dans le circuit de compensation quand celui-ci a un point à la terre,

3° par un transformateur écran 1/1 dans le circuit des sondes avant l'entrée du préamplificateur et de l'analyseur de fréquences.

Dans ce cas, le générateur BF ou le générateur mécanique est mis à la terre dans le circuit d'alimentation. Dans le circuit de détection, cette opération s'effectue sur le préamplificateur.

Les fils d'amenée du courant et les fils des sondes sont blindés et mis aussi à la masse.

Si on utilise la variante du montage général dans laquelle la compensation est à la masse, on supprime le transformateur entre les sondes et le préamplificateur.

CHAPITRE III

En raison de l'absence d'études expérimentales antérieures il est nécessaire d'exposer analytiquement les résultats dans leur ordre chronologique.

Ce chapitre est naturellement complémentaire du précédent. Une série d'expériences aboutit à des mesures dont l'examen incite le chercheur à modifier le montage.

Les tentatives préliminaires de détection d'un effet galvanomagnétique du type de Hall dans les solutions électrolytiques ont abouti à la découverte d'une manifestation de l'existence de cet effet. Son caractère de généralité est contrôlé par des essais nouveaux, entrepris sur différents corps, au moyen de dispositifs divers. Enfin, la reproductibilité des résultats est recherchée pour déterminer quelques propriétés physiques de l'électrolyte étudié. La connaissance de celles-ci permet alors, par application des lois mentionnées au premier chapitre, de calculer le degré de dissociation d'une solution bien déterminée.

I - Expériences préliminaires

a) L'emploi d'un courant continu favorise les phénomènes d'électrolyse. Ceux-ci se manifestent, entre autres par un dégagement gazeux au voisinage des électrodes de commande. Les cuves de type A, à surface libre, offrent les meilleures possibilités d'évacuation de ces bulles gazeuses dans l'atmosphère. Néanmoins, on constate que certaines d'entre elles circulent dans la solution assez loin des électrodes, perturbent les lignes de courant dont la densité est donc modifiée localement.

Pour éviter ces inconvénients, il nous parut indispensable d'alimenter la cellule électrolytique en courant alternatif. Nous verrons aussi, ultérieurement, que l'intensité et la fréquence de ce courant doivent être prises en considération.

Dans les expériences décrites ci-après, nous utilisons :

— KCl, de conductibilité = 0,04 Ω^{-1} cm^{-1}
— un courant de fréquence 133 Hz
— un champ magnétique à 50 Hz
— les cuves A_3 et A_4.

La tension transversale se lit après amplification sélective aux bornes d'un voltmètre électronique à 83 Hz.

$$Bc \simeq 0{,}25 \text{ Wb} \cdot m^{-2}$$

Cuve	I_{mA}	4	6	8	10	12	14	18	24	30
A_4	$V_{\mu V}$	80	100	125	150	170	195	240	330	400
Cuve	I_{mA}	10	12	14	16	18	20	24	26	30
A_3	$V_{\mu V}$	180	200	260	310	350	390	460	480	560

Les deux courbes représentatives apparaissent sur le graphique suivant. Le dernier point pour A_3 (I = 30 mA, V = 560 μV) n'a pas été indiqué, mais il se trouve sur la courbe (graphique n° 1).

Les tensions transversales mesurées sont assez correctement proportionnelles à I.

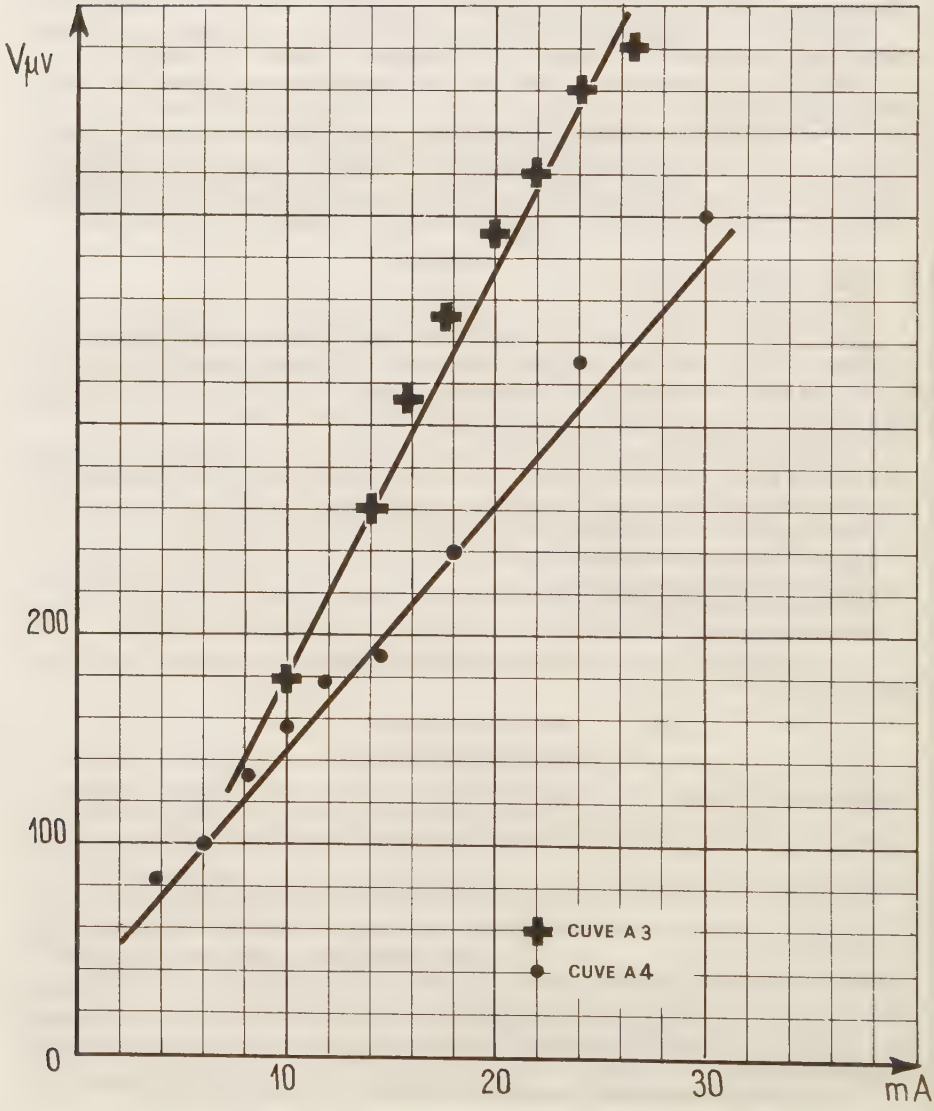
L'intérêt est de comparer les pentes de ces deux droites :

$$V_4 = R_4 \frac{I\,B}{\sqrt{2}\,d_4} \quad \text{et} \quad V_3 = R_3 \frac{I\,B}{\sqrt{2}\,d_3}$$

Or :

$$R_3 = R_4 \quad \text{et} \quad \frac{V_4}{I} \cdot \frac{\sqrt{2}}{B}\, d_4 = \frac{V_3}{I} \cdot \frac{\sqrt{2}}{B}\, d_3.$$

Graphique 1



Les pentes m_4 et m_3 impliquent donc : $\frac{m_4}{m_3} = \frac{d_3}{d_4}$.

Or : $\frac{d_3}{d_4} = \frac{3}{5}$ $\qquad \frac{m_4}{m_3} = \frac{1,15}{1,87} = 0,62.$

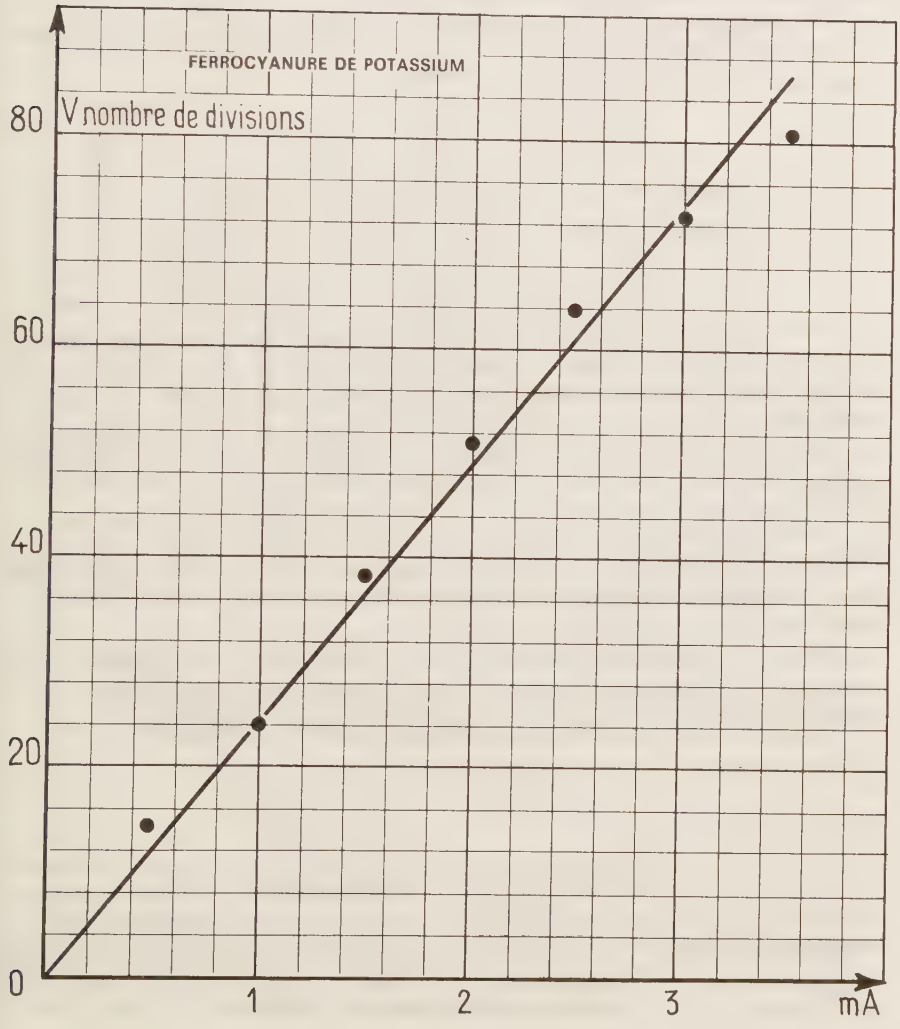
L'accord est satisfaisant. La précision sur les valeurs de l'épaisseur donne

$$\frac{d_3}{d_4} = 0,60 \pm 0,03.$$

Quant à celle sur les pentes, elle est d'environ 10 %.

$$\frac{m_4}{m_3} = 0,62 \pm 0,06.$$

Graphique 2



La variation linéaire de V en fonction de I d'une part, et de $\frac{1}{d}$ d'autre part semble confirmer l'existence d'un effet magnétoélectrique et la validité de la formule classique $V = R_H \frac{I B}{d}$.

Nous verrons dans la suite que cette concordance peut résulter de phénomènes étrangers à un effet galvanomagnétique.

Ce type d'expérience répété sur d'autres cuves apporte toujours une concordance convenable entre les grandeurs comparées ci-dessus.

Les résultats pour $V = f(I)$ sont donnés pour une solution de $K_4 Fe(CN)_6$ de molarité 1/10 dans la cuve A_1 (graphique n° 2).

Nous ne portons en ordonnée que les divisions de l'échelle du voltmètre électronique, sans établir de correspondance avec l'étalonnage ; seule importe la relation entre V et I.

Pour étudier V en fonction de l'épaisseur, nous employons la cuve de type A (fig. 2).

Il faut 2 cm³ de solution au minimum pour recouvrir les 2 sondes. Les expériences correspondant à ce volume apportent des résultats discordants. La mobilité de la surface libre du liquide perturbe le voisinage des électrodes. A cette agitation se superposent les variations de concentration locales évoquées au chapitre 2. La lecture du voltmètre est rendue très difficile par les variations brusques de la position de l'aiguille.

Mais une fois expliqués ces points aberrants, il n'en reste pas moins que la variation de V en fonction de $\frac{1}{d}$ est linéaire (graphique n° 3).

Ferrocyanure de Potassium — m = 0,1

Volume (cm³)	2	3	4	5	6	7	8
Hauteur du liquide	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
$V_{\mu V}$	4,9	3,6	2,4	2	1,5	1,2	0,9

On prend comme référence l'épaisseur d'après le premir remplissage.

Avec cette cuve horizontale l'induction est naturellement verticale. Il faut obligatoirement régler l'horizontalité de la cuve avec la plus grande précision. La surface libre de la solution délimite le volume du milieu conducteur et la tension de non alignement V_{na} des sondes prend une valeur élevée si le niveau n'est pas tout à fait horizontal.

Un exemple illustrera cette remarque : avec un courant de 1 mA à 1 250 Herz, V_{na} atteint 11 mV, avec le réglage le plus correct. Dans les mêmes conditions d'alimentation, cette tension s'élève à 19 mV avec un autre réglage apparemment aussi soigné. Cette condition est très critique, d'autant plus que la hauteur du liquide est faible.

Nous verrons qu'il en est de même pour d'autres cuves, entièrement closes, sans surface libre, construites pour éviter cet inconvénient.

Mais d'autres précautions doivent être prises. On constate en effet une électrolyse lorsque l'intensité est assez élevée : les mesures deviennent alors difficiles ; les lectures sur le voltmètre indiquent des valeurs peu stables.

Nous exposons ci-dessous l'étude de cette action.

b) Pour mener cette étude, deux solutions salines aqueuses sont utilisées : l'une, de chlorure de potassium, de molarité 0,1, et l'autre de ferrocyanure de potassium de conductibilité égale à la précédente, ce qui correspond à une normalité de 0,13.

On obtient cette valeur par application de la loi limite d'ONSAGER :

$$\Lambda = \Lambda_0 - (a_1 \Lambda_0 + a_2)\sqrt{I}$$

$\Lambda_0 = 184{,}5$ à 25 °C

$$I = \frac{c}{2} \Sigma n_i z_i^2$$

$$a_1 = \frac{0{,}785\, |z_a z_c|\, q}{1 + \sqrt{q}} \qquad |z_a| = 4 \quad |z_c| = 1$$

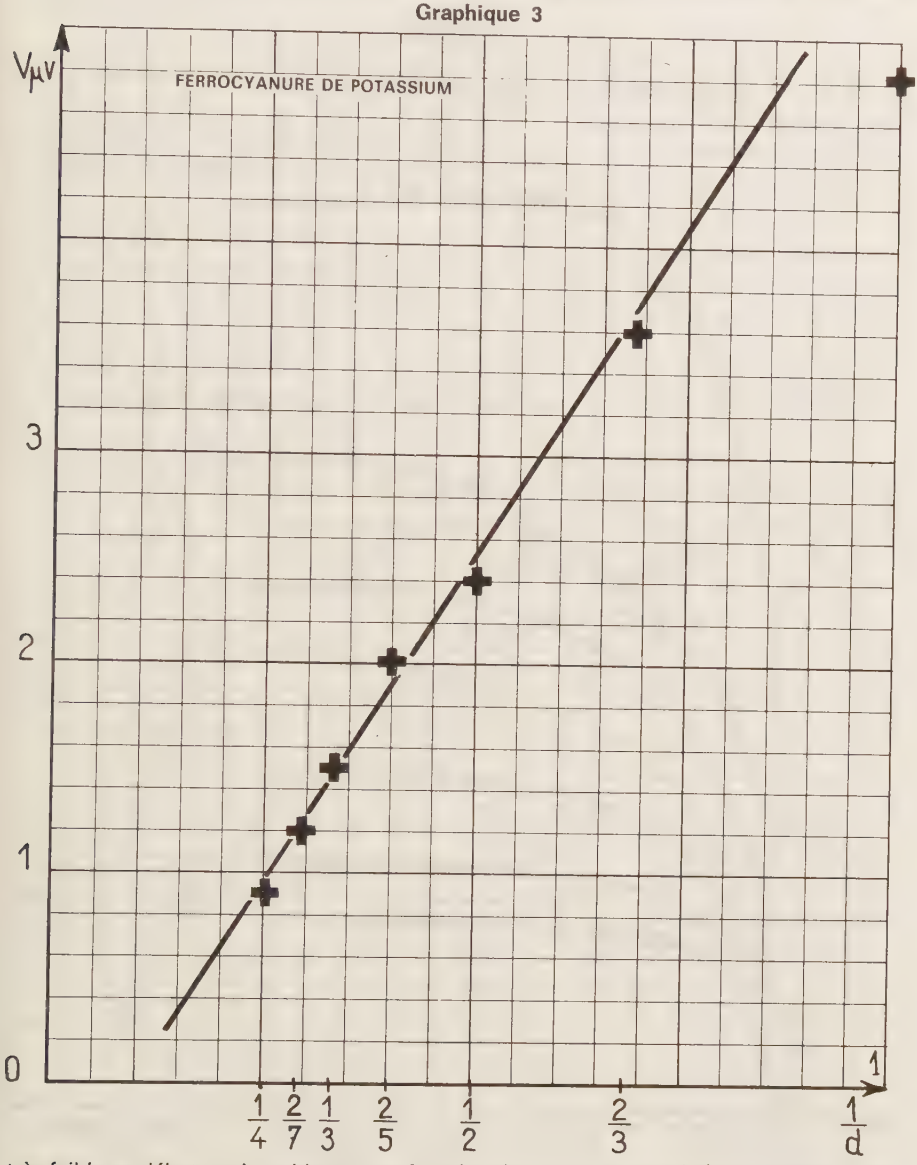
$A_2 \simeq 30\ (|z_a| + |z_c|)$

$$q = \frac{|z_a z_c|}{(|z_a| + |z_c|)\,(|z_c|\, t_a + |z_a|\, t_c)}$$

$$\Lambda = \Lambda_0 - (0{,}63\, \Lambda_0 + 150)\sqrt{10}\sqrt{c}$$

La cuve A_2 sert pour cette expérience. On fait passer un courant de 2 mA à 133 Hz dans la solution. On note V puis on augmente l'intensité jusqu'à 500 mA. On observe alors un dégagement gazeux important. Après 30 secondes, on ramène I à 2 mA et on note les valeurs de V en fonction du temps. $\vec{B}$ reste constant et vaut 0,23 Wb. m^{-2} à 50 Hz. L'effet,

Graphique 3



très faible au début, croît rapidement en fonction du temps pour atteindre une valeur à peu près constante au bout de 5 mn environ.

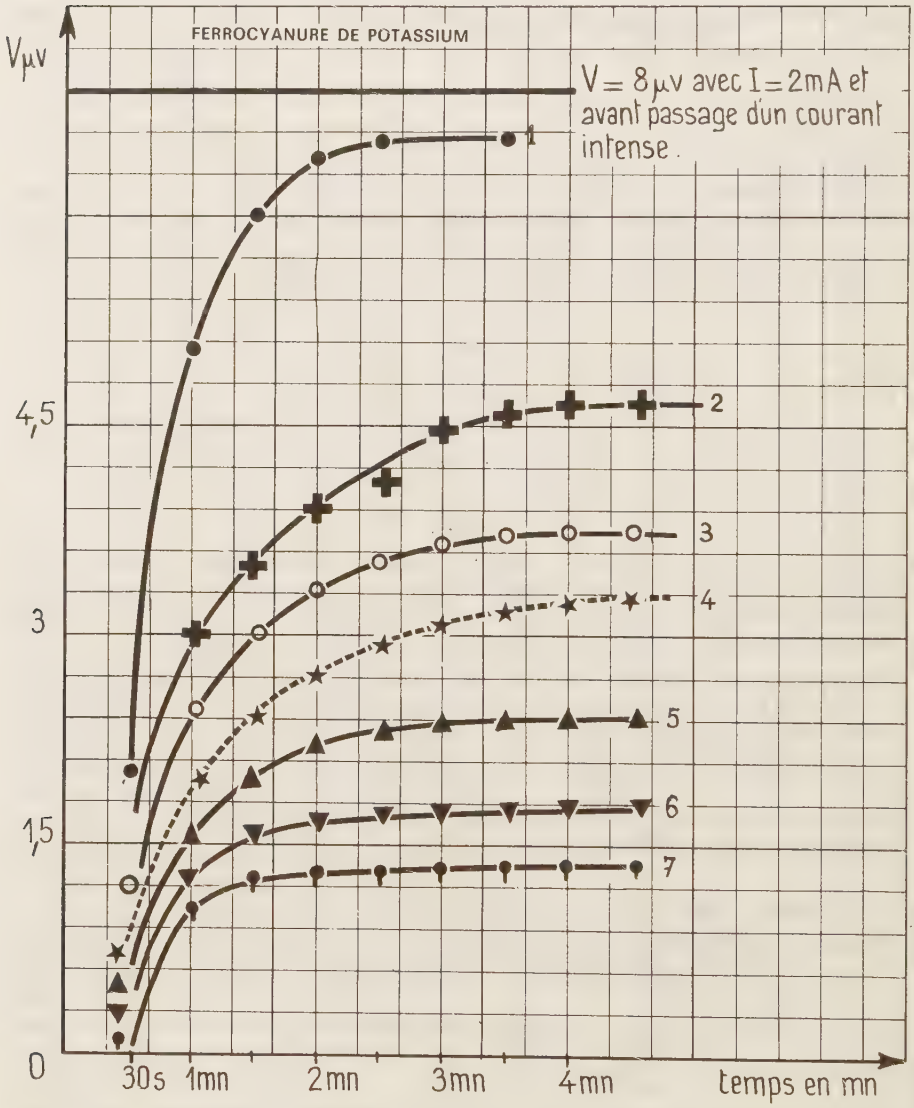
On refait passer un courant de 500 mA pendant 30 secondes, puis on effectue les relevés de V. Les tableaux et les graphiques n^{os} 4 et 5 représentent une série de ces expériences.

La saturation se produit à un niveau de plus en plus faible. Pendant le passage du courant de 500 mA, un abondant dégagement gazeux se produit. Il est impossible de faire

une lecture de la tension transversale qui se développe alors aux bornes des sondes : l'aiguille du voltmètre est animée de mouvements brusques et très désordonnés.

Par contre, dès qu'on est revenu à 2 mA, le dégagement gazeux cesse et la lecture s'effectue aisément.

Graphique 4

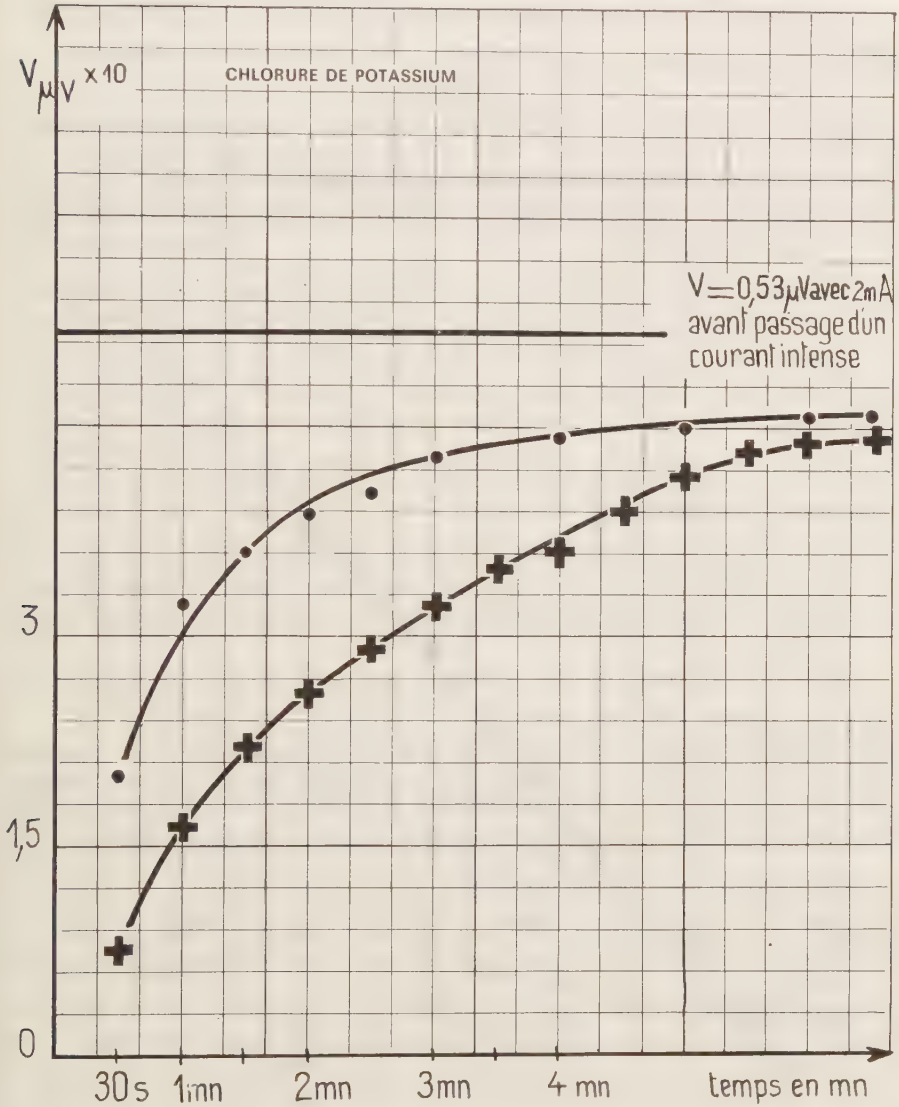


A la suite de ces expériences, il nous parut indispensable de maintenir l'intensité du courant de commande à une valeur convenable pour que de telles perturbations n'entâchent pas les résultats.

Les électrodes de commande sont, rappelons-le, des plaquettes de platine poli simplement destinées à établir un contact électrique avec la solution. Leur polarisation est probablement une des causes des phénomènes observés.

Toutefois, on peut émettre une explication satisfaisante de la décroissance de la tension d'équilibre. La tension est élevée aux bornes de la cuve : de l'ordre de 300 V. De plus, la fréquence est assez basse pour qu'à chaque alternance les phénomènes d'électrolyse puissent se déclencher. Il se produit une décomposition de l'eau par décharge alternative des ions hydroxyle et des ions hydrogène, d'où le dégagement gazeux.

Graphique 5



La solution se concentre et l'effet décroît si l'on adopte le critère de R_H inversement proportionnel à la concentration.

Quoi qu'il en soit, cette manifestation sur laquelle nous ne nous sommes pas attardés confirme la nécessité d'un courant faible et d'une fréquence plus élevée : nous nous limiterons dorénavant à $I \leqslant 20$ mA, et nous travaillerons à des fréquences $\geqslant 500$ Herz.

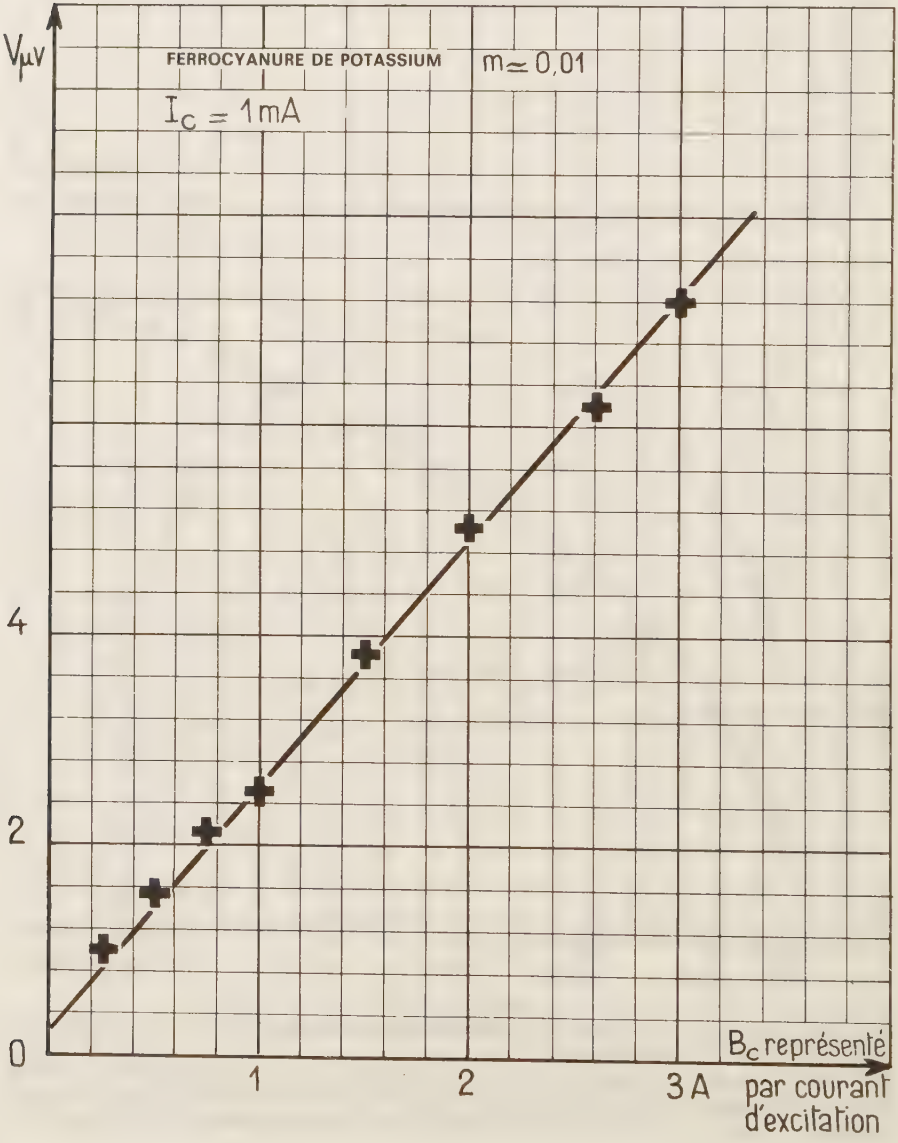
c) Le phénomène étudié est représenté par l'expression vectorielle $\vec{E_H} = \vec{V} \wedge \vec{B}$.

$\vec{V}$: vitesse de migration des ions a la même direction que le champ électrique $\vec{E}$ dans le milieu conducteur.

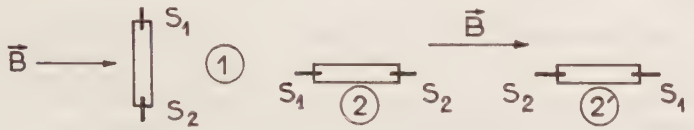
Le produit vectoriel implique la disparition du champ $\vec{E_H}$ si $\vec{V}$ et $\vec{B}$ sont colinéaires. Il implique aussi que les sondes distantes de b, aux bornes desquelles apparaît la différence de potentiel maxima E_H b, soient situées perpendiculairement à $\vec{V}$ et $\vec{B}$.

Une rotation de la cuve autour de la direction de $\vec{E}$ doit mettre en évidence une variation de $\vec{E_H}$.

Graphique 6



Pour ce faire, nous solidifions la solution par adjonction de gélatine et faisons tourner la cuve dans l'entrefer de l'électro-aimant depuis la position 1 jusqu'à 2 ou 2'.



On constate, sur une solution de K_4 Fe $(CN)_6$ la variation indiquée avec une annulation de V pour 2 ou 2'.

Avec une solution de KCl, de même molarité que la précédente, l'effet est déjà plus faible en 1 pour un même courant et un même champ. On augmente I, V est lisible et s'annule pour les positions 2 et 2'.

Ces constatations grossières appelaient d'autres vérifications avec un milieu liquide dans des cuves fermées : celles-ci n'aboutirent jamais car les entrefers étroits limitent tellement l'angle de rotation que toute évaluation de la rotation et de la variation de V qui en découle sont illusoires.

Il faut, pour compléter le compte rendu de ces expériences préliminaires, mentionner la variation de la différence de potentiel transversale en fonction de l'intensité du champ magnétique. Un seul exemple illustrera parfaitement le cas général (graphique n° 6).

Courant d'excitation de l'électro-aimant A	0,25	0,5	0,75	1	1,2	2	2,5	3
Induction moyenne B Wb $m^{-2} \times 10^{-2}$	1,2	2	2,9	4,1	5,8	8	10,2	12
V μV	1	1,55	2,1	2,5	3,85	5	6,2	7,2

Dans ce cas : la fréquence de l'induction est 775 Hz ; l'électro-aimant : celui sur lequel est moulée la cuve de la figure 3 ; l'entrefer : 4 mm ; la section : 3 × 2,6 cm^2 ; au-delà de 3 ampères l'induction n'est plus sinusoïdale et V n'est plus une fonction linéraire de B.

II - Essais avec I Alternatif et B Continu.

Bien que nous ayons déjà employé un champ alternatif au cours des expériences précédentes, il semble utile d'effectuer quelques manipulations en champ continu pour éviter les phénomènes d'induction dont nous soulignerons plus loin l'influence. Mais, en contrepartie, la tension à mesure se trouve à la fréquence du courant Ic dans la cuve. Les sondes ne se trouvant jamais rigoureusement sur la même surface équipotentielle, il existe une tension de non alignement, V_{na}, élevée. En voici quelques exemples :

V_{na} mV	Ic mA	f_1 Hz	Solution	Cuve
1	5	550	K_4 Fe $(CN)_6$ (m = 0,01)	B_1
10	1	1 175	KCl (m= 0,1)	Horizontale
45	2	1 390	KCl (m = 0,1)	C_1
50	2	1 390	K_4 Fe $(CN)_6$ (m = 0,01)	C_1
9	2	1 250	K_4 Fe $(CN)_6$ (m = 0,05)	C_1
16,5	1	1 480	KCl (m = 0,5)	C_4
23	2	340	KCl (m = 0,5)	C_4

Si une de ces cuves est placée dans l'entrefer d'un électro-aimant alimenté en continu, et si l'on branche celui-ci, aucun changement n'apparaît dans la position de l'aiguille.

Il faut donc compenser cette tension de non alignement par un des dispositifs signalés au chapitre 2.

Dans la plupart des cas, on parvient à ramener la tension à quelques microvolts. Il est extrêmement difficile de maintenir V_{na} à ce niveau. La température de la cuve doit rester rigoureusement constante sinon on observe un glissement lent et régulier de cette tension minimale. En effet, l'alimentation de la cuve s'effectue, le plus souvent, à intensité constante ; toute modification de son impédance en entraîne une de la tension aux bornes ; il se produit alors une variation de V_{na}, qui interdit toute mesure.

Les conditions isothermes sont impératives. Le dégagement de chaleur est plus important dans la partie étroite que dans les réservoirs des cuves C. Il s'établit alors des gradients de température entre ceux-ci et la cuve proprement dite. De véritables courants d'échange prennent naissance, superposant leur mouvement d'ensemble à celui des ions créé par le champ électrique.

Un essai avec une cuve spéciale, à circulation de liquide thermostatique dans la partie lamellaire seulement, nous a convaincu de la réalité de ces phénomènes. Cette cuve, peu utilisée, a été remplacée par les cuves C, de type voisin.

La stabilité de la compensation de V_{na} est alors nettement améliorée, mais reste encore fréquemment insuffisante.

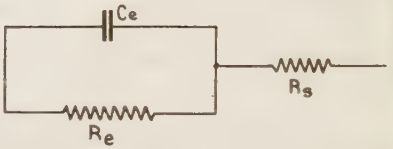
Une étude de V_{na} à intensité constante et à fréquence variable, apporte quelques éclaircissements.

Les 2 sondes en contact avec la solution sont le siège d'effets associés avec des processus propres aux électrodes elles-mêmes. Le platine poli est employé de préférence au platine platiné qui a tendance à absorber des quantités variables de soluté. Le schéma équivalent ci-dessous représente convenablement les processus dans le cas d'une cellule alimentée en courant alternatif :

R_s : Résistance ohmique de la solution.

R_e : Résistance.

C_e : Capacité de la double couche d'ions sur les sondes.



On néglige l'impédance de Warburg en parallèle avec C_e et R_e qui caractérise les phénomènes d'électrolyses, supposés ici inexistants.

Dans ce cas, l'impédance équivalente à cet ensemble s'exprime par :

$$Z = R_s + \frac{R_e}{1 + C_e^2 R_e^2 \omega^2} - j \frac{R_e^2 C_e \omega}{1 + C_e^2 R_e^2 \omega^2}$$

La résistance R_s peut être obtenue par extrapolation linéaire de Z en fonction de $\frac{1}{f}$ (cf. CHALIN C.). Elle est indépendante de la fréquence. Par contre, nous avons montré que R_e variait linéairement avec f^{-1} et que C_e en faisait de même avec $f^{-1/2}$.

Quand la fréquence croît, l'impédance devient $Z = R_s + (k - j\,k')$ et son module augmente ; k et k' sont fonctions de la fréquence.

La différence de potentiel aux bornes des sondes croît aussi puisque I reste constant.

Plusieurs expériences de contrôle confirment ces remarques. Il importe donc de ne pas choisir une fréquence trop élevée pour que V_{na} ne soit pas trop fort et difficile à annuler.

Ces processus aux électrodes, dont l'importance est montrée par la variation de la fréquence, subsistent quand on travaille à fréquence fixe. La capacité de la double couche peut être modifiée par celle des fils de connection et de l'environnement en général. Les fils de connection sont des coaxiaux pourvus d'une deuxième tresse qu'on peut mettre à la terre ou non. L'exemple suivant montre l'importance des capacités : de 5 mV sans cette deuxième tresse à la terre, V_{na} devient 9 mV quand elle y est (avec cuve C_2, Ic = 2 mA à 1 380 Hz).

Etant donné que toutes les conditions de stabilité ne peuvent pas être obtenues à la fréquence du courant d'alimentation, il faut proscrire le fonctionnement avec un champ continu.

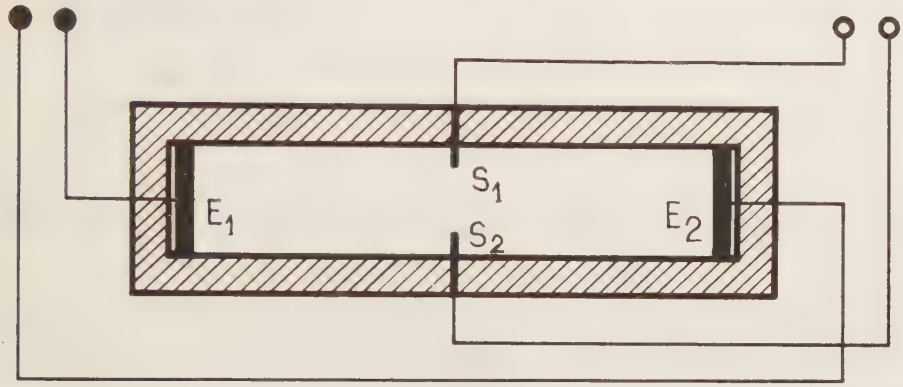
III - Expériences avec courant et champ alternatifs.

Le premier contrôle qui s'impose porte sur l'existence et l'influence des courants et tensions créés par le flux magnétique à travers le milieu conducteur.

Ces phénomènes d'induction provoquent des effets électriques, thermiques, et même hydrodynamiques.

1° *Effets électriques :*

La première cuve de type C_1 utilisée avait la configuration reproduite dans le croquis suivant, avec indication des passages de fils de connection.



Cette géométrie malheureuse permit de mettre en évidence les tensions induites aux bornes de la cuve d'une part et aux bornes des sondes d'autre part.

On conserve constante l'intensité du courant d'excitation de l'électro-aimant (graphique n° 7).

f en Hz	260	440	660	980	1 300
$V^i_{E_1 E_2}$ mV	20	32	52	78	100
$V^i_{S_1 S_2}$ mV	200	300	490	650	920

La cuve est normalement branchée sur son alimentation bien que Ic soit maintenu nul. Si l'on met à l'arrêt l'amplificateur de puissance, $V^i_{E_1 E_2}$ change, par exemple à 440 Hz, passe de 32 mV à 130 mV. Si, en outre, on débranche un des fils de la sortie de l'amplificateur au transformateur de liaison, $V^i_{E_1 E_2}$ double ; et si on court-circuite le primaire de ce transformateur, $V^i_{E_1 E_2}$ tombe à 18 mV.

Toutes ces variations dues aux modifications de l'impédance du circuit d'alimentation ramenée à l'entrée de la cuve sont sans influence sur $V^i_{S_1 S_2}$, qui reste inchangé.

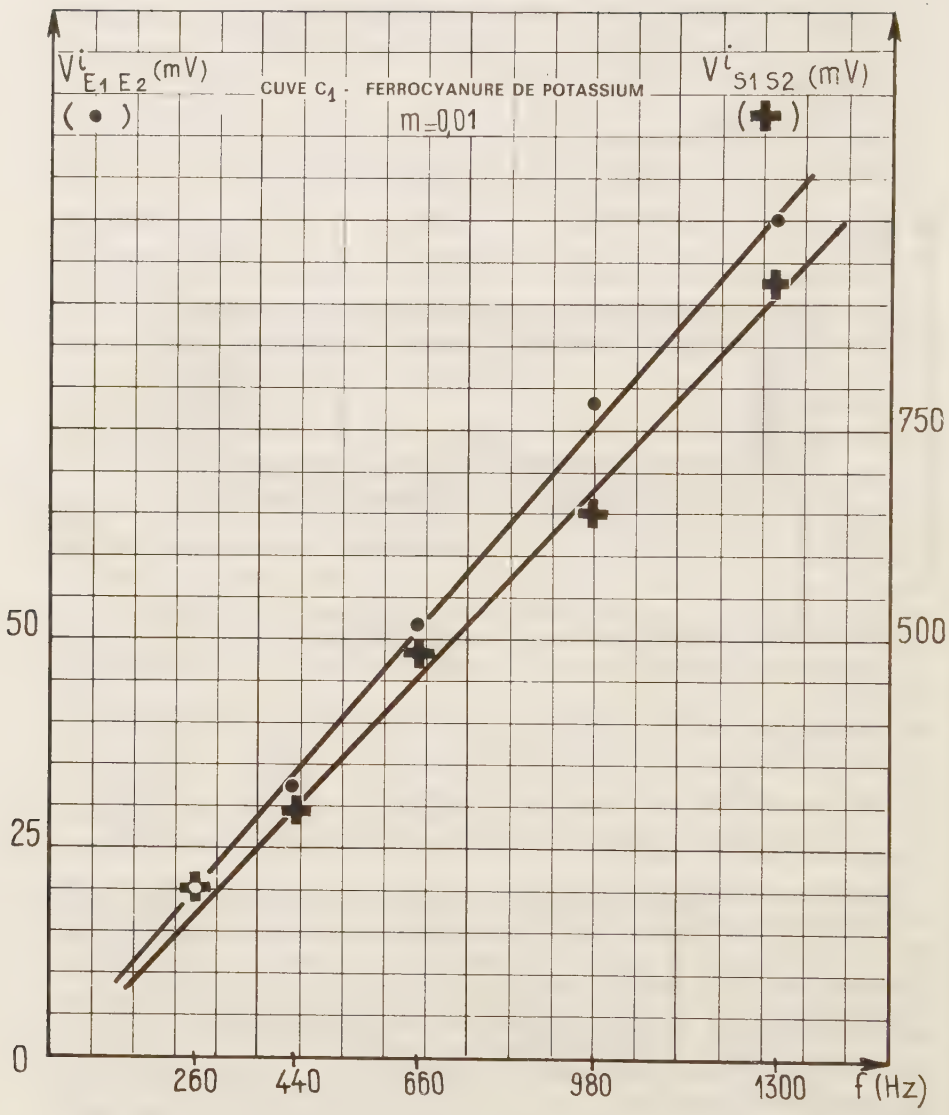
Il existe pourtant un couplage entre ces deux circuits.

Ces deux tensions induites observées à l'oscilloscope sont en phase. La tension de non alignement et la tension aux bornes $E_1 E_2$ sont, pour cette même cuve, respectivement égales à 10 mV et 11 V pour un courant de 5 mA à 1 175 Hz et presque en opposition de phase.

Les courants de Foucault qui circulent dans un milieu conducteur peuvent être représentés par le schéma ci-contre :

Mais dans la cuve, les deux électrodes de commande de conductivité élevée par rapport à celle de la solution, modifient cette circulation.

Graphique 7



On peut la décrire ainsi.

Soit $\vec{J} = \sigma \vec{E}$

et $\vec{E} = E_x \vec{i}$

$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu H_y \vec{j}$

$\vec{i}$, $\vec{j}$, $\vec{k}$: vecteurs unitaires de trois axes rectangulaires.

Le champ de HALL est représenté, dans le cas classique, par :

$$E_z = R_H J_x B_y.$$

Les équations de MAXWELL :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\ \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

se simplifient et deviennent :

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} = -\frac{\partial B_y}{\partial t} \text{ et } -\frac{1}{\mu}\frac{\partial B_y}{\partial z} = J_x$$

si on considère comme négligeable le courant de déplacement ;

ou :

$$\frac{\partial^2 J_x}{\partial z^2} = \mu\,\sigma\,\frac{\partial J_x}{\partial t}$$

La solution de cette équation aux dérivées partielles est la somme du courant J_{ox} imposé par l'alimentation et d'un courant J'_x représentant les courants de Foucault :

$$J_x\,(z, t) = J_{ox} + J'_x\,(z)\,e^{j\omega t}$$

Ceux-ci n'ont pas de composantes dans la direction de z puisqu'ils se bouclent sur les électrodes qui couvrent toute la section de la cuve. Ils n'ont qu'une composante dans la direction x, qui est aussi la direction du courant de commande. De plus, leur densité est variable avec z ; la fonction de variation s'exprime par sh az ; a, grandeur complexe.

Le développement limité de cette fonction donne au deuxième ordre près :

$$J_x\,(z, t) = J_{ox} + j\,\omega\,\sigma\,B_m\,z\,e^{j\omega t}$$

On constate ainsi que les lignes de courant sont modifiées. Un exemple numérique aboutit aux résultats suivants :

$$J_{ox} \simeq 50\ \text{A.m}^{-2} \text{ et } J'_{ox} \simeq 5\ \text{A.m}^{-2}$$

dans les conditions habituelles d'expérimentation.

2° *Effets thermiques :*

Corollairement, des modifications thermiques apparaissent : les courants de Foucault échauffent la solution. Un calcul classique assimilant les courants à des spires en court-circuit conduit à :

$$I = -\frac{\omega\,B_m\,d}{2\,\rho}\,\frac{l^2}{2}$$

Pour un exemple numérique typique, nous obtenons :

avec $B_m \simeq 5 \times 10^{-2}$ Wb m^{-2} $\quad d = 0{,}6$ mm $\quad l = 6$ cm

$\rho = 1\ \Omega.\text{m} \quad f = 1\,000$ Hz

un courant d'environ 10^{-4} A.

La puissance dissipée peut être calculée de la même façon : dW = ri pour une spire élémentaire et par intégration W dans tout le volume :

$$W = \frac{\omega^2\,B_m^2\,l^2}{8\,\rho}\,\tau \qquad W \simeq 5 \times 10^{-5}\ \text{W par cm}^3.$$

Cette faible valeur implique un échauffement négligeable par rapport à celui que cause le passage du courant Ic ($W = 3 \times 10^{-2}$ W/cm^3 pour 1 mA) dans les mêmes conditions.

Mais, par contre, l'intensité des courants de Foucault n'est que le dixième de l'intensité habituelle de quelques milliampères avec laquelle on alimente les cuves. A ces courants se superposent encore ceux qui résultent des actions mécaniques.

3° *Effets hydrodynamiques :*

L'intensité de l'induction magnétique est assez élevée pour que s'exercent sur le conducteur des forces transversales. Le milieu étant liquide, ces forces se traduisent par des gradients de pression. Si l'homogénéité du champ est insuffisante, les forces électromagnétiques n'équilibrent pas partout le gradient de pression : de véritables courants de liquide naissent dans la cuve, avec une vitesse d'écoulement plus ou moins rapide. Ce problème sera étudié dans le dernier chapitre.

Ces effets perturbateurs existent donc vraiment ; ils présentent malheureusement peu de stabilité, et entachent les résultats de beaucoup de mesures, en dépit des soins apportés pour les réduire.

IV - Résultats.

Nous allons maintenant exposer les résultats obtenus sur un certain nombre de solutions.

Celles-ci sont préparées avec des produits purs, pour analyse, dissous dans de l'eau distillée. Elles présentent toutes la même conductibilité, en général égale à celle d'une solution de Chlorure de Potassium de molarité 0,1.

Cette condition nous semble indispensable, car l'action de l'induction magnétique s'exerce ainsi sur un milieu présentant toujours la même conductibilité ; elle y produit donc les mêmes effets. Les quelques exemples suivants, parmi tant d'autres analogues, confirment ce point de vue.

Cuve	Solution	B Wb.m^{-2}	f Hz	$V^i_{E_1E_2}$ mV	$V^i_{S_1S_2}$ mV
B_2	$K_4Fe(CN)_6$ KCl	0,12	1 340	125 125	4 4,2
C_1	$K_4Fe(CN)_6$ KCl	0,12	1 340	190 200	13 14

Les valeurs expérimentales sont obtenues à la suite des mesures faites avec différentes cuves, à des intensités et des inductions diverses à la température de 25 °C.

Après avoir tout ramené à la référence suivante :

$$I = 8\ mA\ ;\ B = 0{,}12\ Wb.m^{-2}\ ;\ d = 1\ mm\ ;$$

nous donnons dans les tableaux suivants les valeurs de Vg.

	KCl	$CaCl_2$	$AlCl_3$	NH_4Cl
$V_\mu V$	0,1	0,2	0,4	0,1
	KCl	$K_2Cr_2O_7$	$K_3Fe(CN)_6$	$K_4Fe(CN)_6$
$V_\mu V$	0,1	1,6	3,7	3,9
	$K_2C_4H_4O_6$	KCH_3COO		
$V_\mu V$	0,9	0,6		

On constate que les valeurs de la tension galvanomagnétique sont très faibles à l'exclusion de 2 ou 3.

Pour les chlorures les valeurs observées du coefficient de KCl et de NH_4Cl sont en accord avec celles qui sont calculées. Par contre l'effet reste faible avec les 2 autres chlorures.

Pour les sels de potassium la variation du coefficient concorde avec celle qui a été indiquée au chapitre 1.

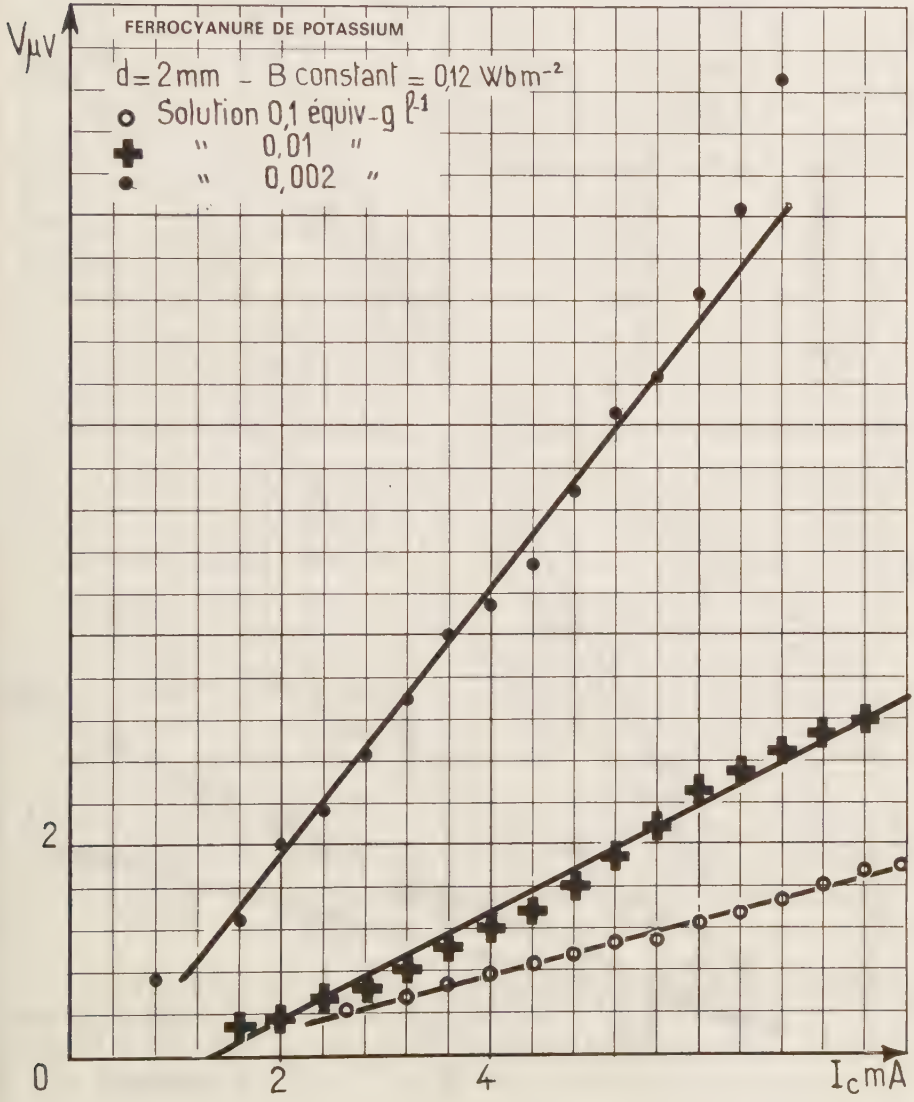
V - Résultats avec $K_4Fe(CN)_6$.

Nous avons porté notre intérêt sur le ferrocyanure de potassium pour lequel la tension à mesurer s'éloigne du seuil de détection. Celui-ci se situe au voisinage de 0,1 μV avec les montages indiqués au chapitre II.

Nous le comparons avec KCl considéré comme référence dans les mesures de conductibilité électrolytique et qui, de plus, représente pour nous la solution donnant un effet galvanomagnétique si faible qu'on peut le considérer comme nul.

Nous ne reviendrons pas sur les mesures de contrôle mentionnées dans les paragraphes précédents de ce chapitre. La linéarité de V en fonction de I_c, de B_c, de 1/d est parfaitement respectée.

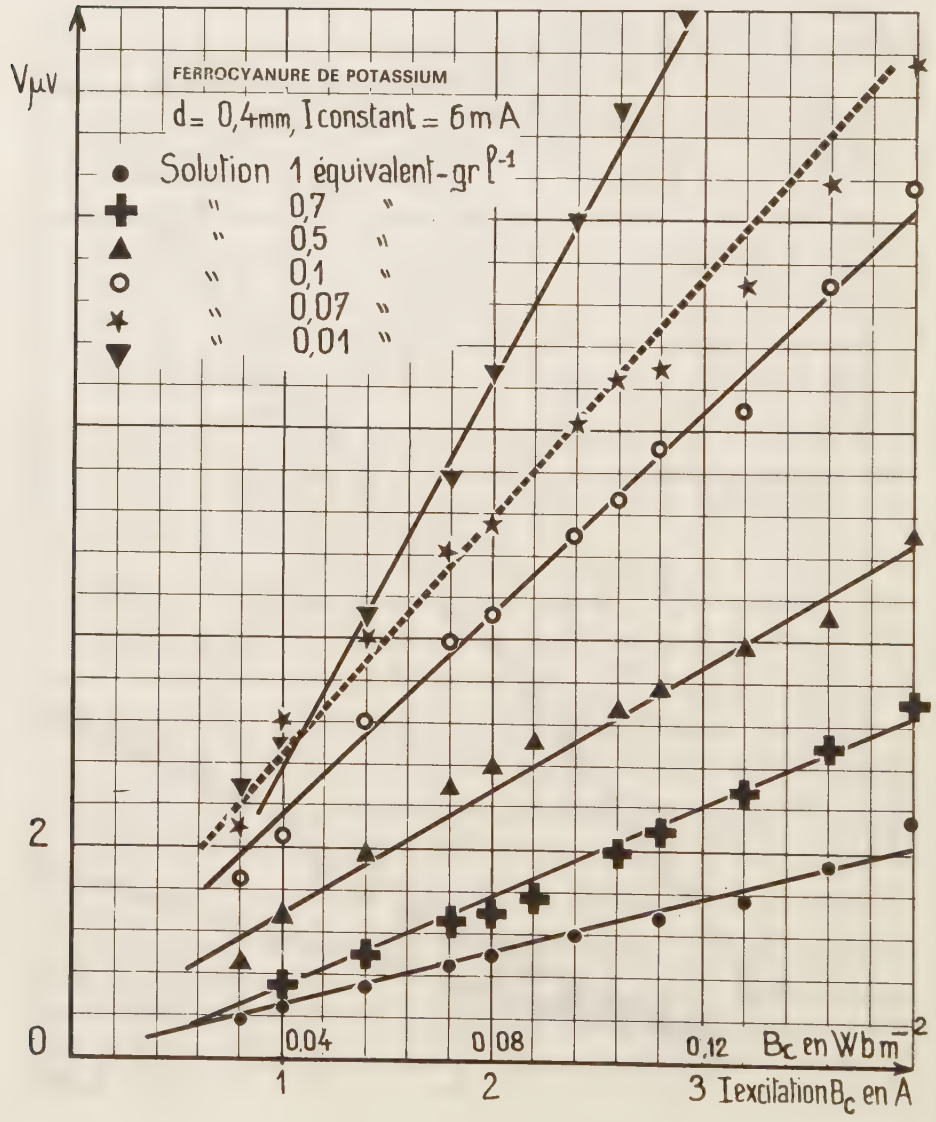
Graphique 8



Nous avons vu que les tensions induites aux bornes des sondes étaient égales pour deux solutions différentes de même conductibilité. Il en est de même pour les tensions de non alignement. Et cependant la tension galvanomagnétique reste faible, presque illisible, dans le bruit de fond pour KCl alors que pour $K_4 Fe(CN)_6$ elle prend une valeur assez facilement mesurable.

L'étude de ce dernier sel se limitera à la variation de V_g en fonction de la concentration pour différentes valeurs de I_c et de B_c. On remarque sur le graphique 8, $V_g = f(I_c)$, que les résultats sont incorrects pour la solution la plus diluée. La résistance est très élevée, de l'ordre de 100 kΩ, pour la cuve d'épaisseur 1 mm. Il n'est plus possible de faire passer un

Graphique 9

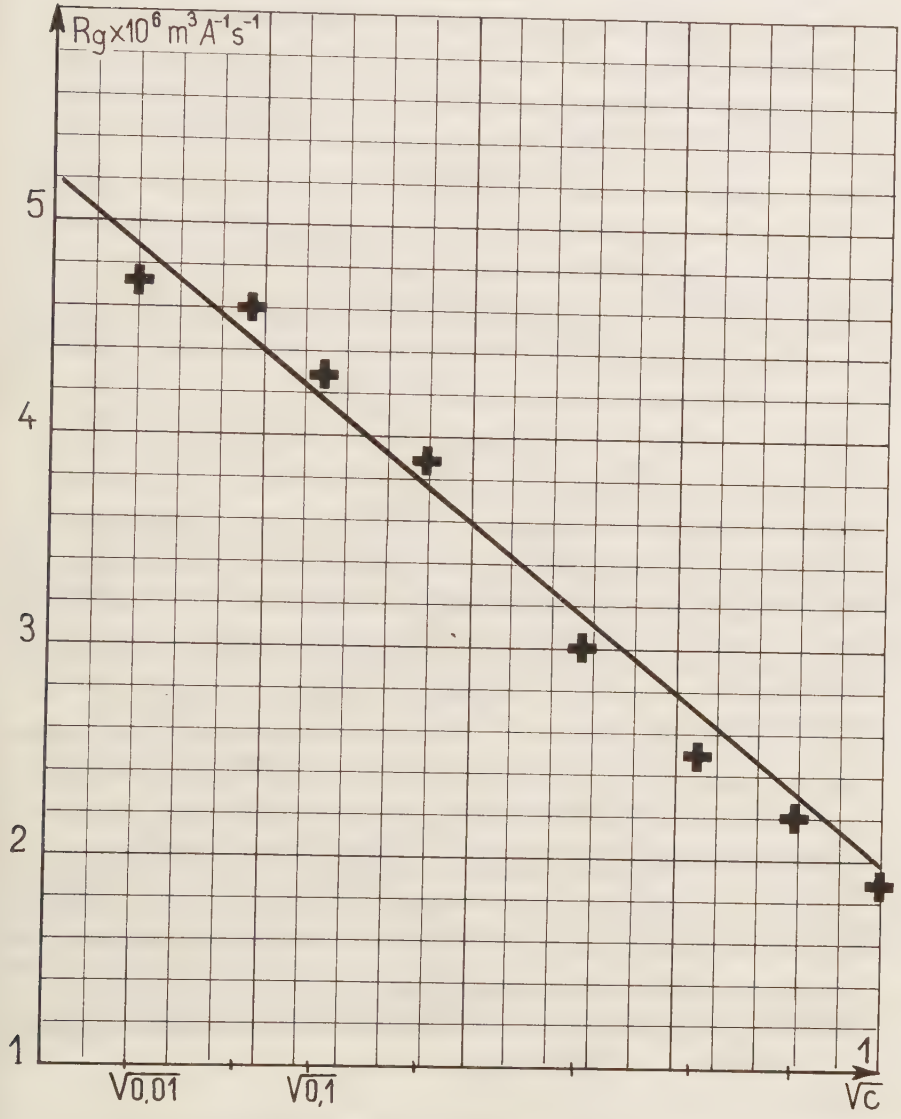


courant parfaitement sinusoïdal et en outre l'impédance aux bornes du circuit des sondes est du même ordre de grandeur que celle du voltmètre électronique.

La variation $V_g = f\ (B_c)$ est linéaire à diverses concentrations et est représentée sur le graphique n° 9.

Enfin la variation $V_g = f\ (\sqrt{c})$ est indiquée sur les graphiques n^{os} 10 et 11.

Graphique 10



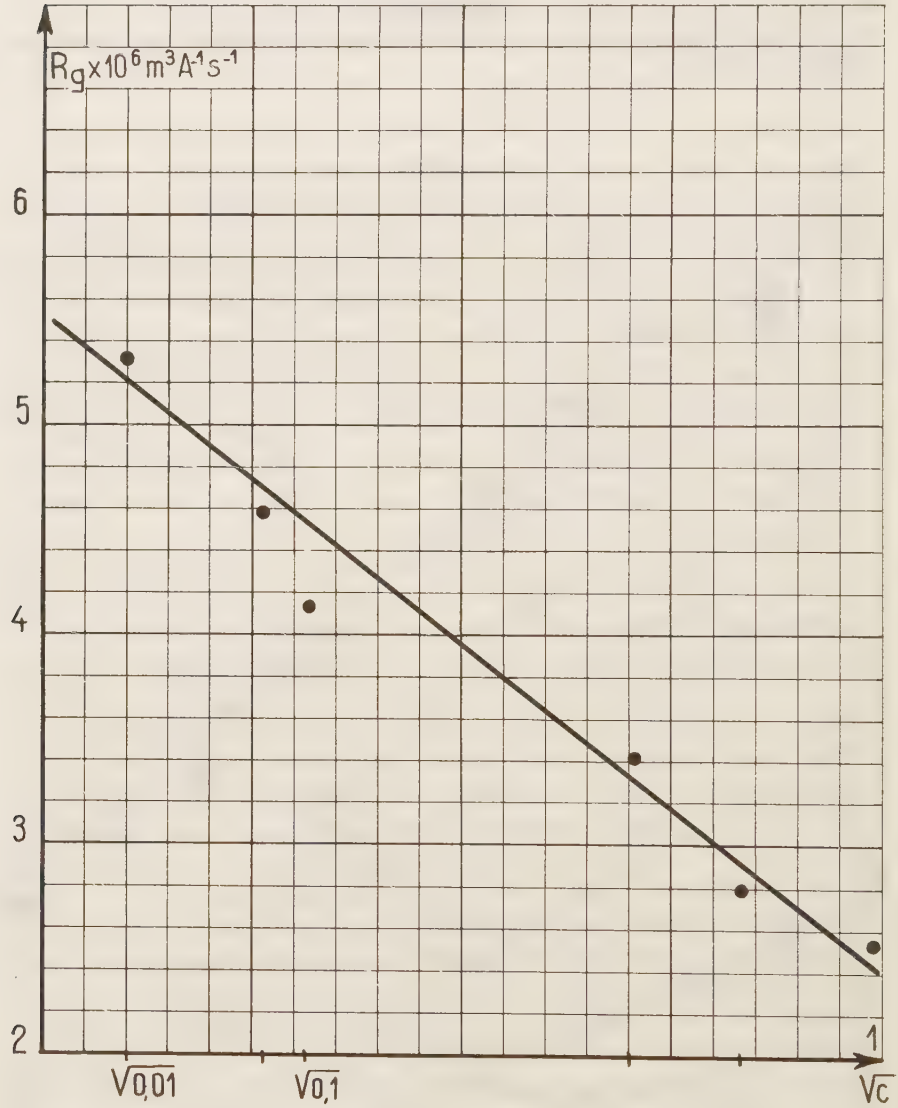
On peut écrire $R_g = R_g^o - a\sqrt{c}$ pour la loi de variation de ce coefficient. Or le calcul que nous en avions fait au chapitre I conduit à l'expression :

$$R_g \doteq \frac{\Lambda_o}{F}\ \frac{1}{\sigma}\ \frac{(n_c\ z_c\ r_a) + (n_a\ z_a\ r_c)}{(|z_c|\ r_a) + (|z_a|\ r_c)}$$

Si on revient sur l'approximation de la règle de Walden on peut aussi l'écrire :

$$R_g = \frac{\Lambda_o \Sigma n z r}{\sigma F \Sigma |z| r} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{\Lambda c}{1\,000}$$

Graphique 11



ce qui donne :

$$R_g = \frac{1\,000\,\Lambda_o}{c\left[\Lambda_o - \frac{A_1 \Lambda_o + A_2}{1 + \chi a}\sqrt{c}\right]} \frac{1}{F} \frac{\Sigma n z r}{\Sigma |z| r}$$

en remplaçant Λ par sa valeur en fonction de la concentration.

Le facteur $1 + \chi a$ est une correction indispensable pour tenir compte des concentra-

tions élevées. Son calcul est basé sur plusieurs approximations, entre autres ; la valeur du paramètre a.

$\chi = 50{,}3 \times 10^8\ (\varepsilon T)^{-1/2} \sqrt{I}$ pour le ferrocyanure de potassium ; $\sqrt{I} = \sqrt{10}\sqrt{c}$ et à 25 °C $(\varepsilon T)^{-1/2} = 6{,}6\ 10^{-3}$ $\chi = 1{,}035\ 10^8 \sqrt{c}$.
a distance minimum d'approche de deux ions considérés comme libres est égale à la distance critique de Bjerrum.

$$a = \frac{1}{2} \frac{|z_a z_c| e^2}{\varepsilon k T} = 14{,}28 \text{ Å pour } K_4 Fe(CN)_6$$

et le facteur $1 + \chi a = 1 + 14{,}8 \sqrt{c}$.

Quant aux deux constantes A_1 et A_2 dont nous avons donné les valeurs numériques au chapitre 1 pour un électrolyte I-I il est nécessaire de les calculer pour le sel étudié.

$$A_1 = \frac{0{,}78 |z_a z_c| q}{1 + \sqrt{q}}$$

et

$$q = \frac{|z_a z_c|}{(|z_c| + |z_a|)\ (t_a |z_c| + t_c |z_a|)}$$

Ce calcul de q est difficile à mener à terme car il faudrait calculer les nombres de transport de chaque ion dans le domaine des concentrations étudiées. On remplace t_a et t_c par t_a^0 et t_c^0 valeurs limites à dilution infinie qu'on pose égales à 1/2.

$$A_2 = 30{,}3\ (|z_a| + |z_c|)$$

Tous calculs effectués on obtient :

$$R_g = \frac{1 + 14{,}8\sqrt{c}}{c\ (1 + 10{,}5\sqrt{c})} \frac{1}{F} \frac{\Sigma n z r}{\Sigma |z| r}.$$

La fonction de c est décroissante dans l'intervalle des concentrations soumises à l'expérience. Son sens de variation concorde avec celui de la courbe expérimentale. Bien que la décroissance de cette fonction soit évidemment plus rapide pour les grandes dilutions elle se rapproche de celle indiquée sur les graphiques pour les concentrations moyennes.

L'intérêt de cette comparaison est limité par la validité de l'expression R_g elle-même qui peut prendre une forme différente selon l'expression utilisée pour Λ. Celle-ci change, suivant les auteurs, pour les termes d'ordre supérieur à $c^{1/2}$.

Il faut maintenant examiner l'ordre de grandeur du coefficient galvanomagnétique expérimental. Le tableau indique : $V = 3{,}9\ \mu V$ d'où $R_g = 4 \times 10^{-6}\ m^3 \cdot A^{-1} \cdot s^{-1}$ pour une concentration équivalente de 0,1 équivalent-gramme par litre.

Or le coefficient calculé au chapitre I donne pour les mêmes conditions : $R_g = 2 \times 10^{-7}\ m^3 \cdot A^{-1} \cdot s^{-1}$. Le rapport du premier au second est égal à 20.

Deux interprétations sont alors possibles.

L'une consiste à considérer que la concentration réelle des porteurs de charge participant à la conductibilité est inférieure à la concentration du soluté, certes ionisé, mais en partie associé. C'est l'interprétation d'Arrhénius.

L'autre amène à évaluer les mobilités ioniques en solution concentrée qui sont sûrement différentes de celles calculées à dilution infinie et qui ont été utilisées pour la détermination des rayons ioniques.

Les deux ne sont pas incompatibles et doivent entrer simultanément en jeu.

La mobilité d'un ion peut être calculée en tenant compte du terme de relaxation qui a été négligé. On écrit :

$$\mu_c = \mu_c^0 \left[1 + \frac{z_a z_c e^2}{3 \varepsilon k T} \frac{q \chi}{1 + \sqrt{q}}\right].$$

Pour le ferrocyanure de potassium on obtient :

$$\mu_c = \mu_c^0 \left(1 - \frac{4 e^2}{3 \varepsilon k T} \frac{q}{1 + \sqrt{q}} 10^8 (\alpha c)^{1/2}\right).$$

Le facteur q est aussi une fonction de (αc) il est possible de l'obtenir au moyen d'un

calcul compliqué en tenant compte des nombres de transport des 2 ions à la concentration donnée.

$$q = \frac{4}{5} \frac{\Lambda_o - \alpha^{3/2} c^{1/2} (1 + \chi a)^{-1/2}}{4 \lambda_c^o + \lambda_a^o - \beta (\alpha c)^{1/2} (1 + \chi a)^{-1/2}}$$

χ est une fonction de (αc). Comme les facteurs numériques ne sont pas très sûrs puisqu'ils dépendent de a distance minimum d'approche de 2 ions nous ne donnons qu'un développement limité de la mobilité.

$$\mu_c = \mu_c^o [1 - a_1 (\alpha c)^{1/2} + a_2 (\alpha c) + a_3 (\alpha c)^{3/2} + \cdots]$$

Ce terme correctif prend de l'importance dès que la concentration devient assez élevée.

La valeur de R_g doit être calculée en tenant compte de ce terme et de plus on doit écrire α c et non pas c.

$$R_g = \frac{z}{\sigma F} \frac{\frac{\Lambda}{\alpha} (1 + \chi a) + A_2 (\alpha c)^{1/2}}{1 + \chi a - A_1 (\alpha c)^{1/2}} \frac{\delta \mu_o}{\Sigma \mu_o} \frac{f_1 (\alpha c)}{f_2 (\alpha c)}$$

f_1 et f_2 sont les 2 fonctions de (αc) pour les 2 mobilités ioniques inversement proportionnelles aux rayons ioniques. Pour déterminer le degré de dissociation il est nécessaire d'examiner chaque terme afin de ne conserver que l'essentiel.

Tous calculs achevés on aboutit à une équation du troisième degré en $(\alpha)^{1/2}$:

$$- 21{,}5\, \alpha^{3/2} + 25\, \alpha - 5{,}2\, \alpha^{1/2} - 1 = 0$$

qui possède une racine entre 0 et 1.

$$\frac{2}{10} \leqslant \alpha \leqslant \frac{2{,}5}{10}$$

On ne recherche pas la valeur exacte du degré de dissociation car certains paramètres ont été déterminés par des méthodes empiriques propres à ce type de problème dans les électrolytes.

De plus il faut ajouter que la précision sur la valeur expérimentale de R_g est de l'ordre de 20 %, la principale erreur vient de la mesure de l'épaisseur de la cuve.

Ces résultats indiquent qu'il existe un effet du type de HALL dans les solutions aqueuses de ferrocyanure de potassium de concentrations moyennes et élevées. Ils montrent aussi que les effets varient avec les sels étudiés mettant en évidence une différence de comportement au point de la conductibilité électrolytique.

CHAPITRE IV

Examen théorique :

Nous envisageons le problème d'un point de vue macroscopique car les grandeurs accessibles à l'analyse et à la comparaison avec des résultats expérimentaux sont des quantités macroscopiques. Elles donnent une valeur moyenne de la grandeur étudiée. Cette valeur est obtenue à partir des valeurs individuelles de chaque particule en faisant appel à la statistique de Boltzmann.

Ne sera examiné que le cas des molécules à symétrie radiale. Une fonction de distribution f (r) est introduite : rapport d'une densité moléculaire à une distance r d'une molécule origine à une densité moléculaire moyenne. Cette fonction dépend de la densité du liquide et de sa température. En réalité la structure moléculaire varie d'un point à un autre et varie aussi dans le temps. Mais de telles fluctuations par rapport à la moyenne ne sont pas prises en considération car nous ne traitons que du comportement macroscopique du liquide.

Compte tenu de la restriction ci-dessus on peut établir les équations du mouvement des particules dans une solution aqueuse d'un électrolyte I-I.

Considérons un élément de volume $d\tau$ de l'électrolyte soumis à l'action d'un champ électrique $\vec{E}$ et d'une induction magnétique $\vec{B}$ constants. Soient n_c la densité des cations par unité de volume ; m_c la masse d'un cation
l'équation du mouvement est :

$$n_c m_c \frac{d\vec{V_c}}{dt} = n_c e(\vec{E} + \vec{V_c} \wedge \vec{B}) - n_c m_c \vec{\nabla}\Phi + \vec{F_{ca}} + \vec{F_{cm}} - \vec{\nabla}\cdot\vec{\vec{T}}_c$$

où $\vec{V_c}$ est la vitesse moyenne des cations dans l'élément de volume $d\tau$.

$$\vec{V_c} = \frac{1}{n_c\, d\tau} \Sigma \vec{v_c}$$

$\vec{v_c}$ vitesse individuelle d'un cation.

Φ potentiel de gravitation.

$\vec{F_{ca}}$ représente la force par unité de volume due aux collisions des cations avec les anions.

$\vec{F_{cm}}$ représente la force par unité de volume due aux collisions des cations avec les molécules neutres.

$\vec{\vec{T}}_c$ tenseur des containtes étendu à l'élément de volume $d\tau$ qui contient n_c cations dont la vitesse moyenne est V_c.

La somme de cette équation et de deux autres semblables, l'une pour les anions, l'autre pour les molécules neutres conduit à :

(1) $$\rho \frac{d\vec{V}}{dt} = \vec{J} \wedge \vec{B} - \vec{\nabla}\Phi - \vec{\nabla}\cdot\vec{\vec{T}}$$

avec $$\rho = n_c m_c + n_a m_a + N_m m_m$$

$$\vec{V} = \frac{\Sigma n_i m_i \vec{V_i}}{\Sigma n_i m_i}$$

i = c, a, m Σ étendue à chaque type de particule.

$$\vec{J} = e\,(n_c \vec{V_c} - n_a \vec{V_a})$$

$$\vec{\vec{T}} = \vec{\vec{T_c}} + \vec{\vec{T_a}} + \vec{\vec{T_m}}.$$

Le terme contenant $\vec{E}$ disparait si on considère le volume comme électriquement neutre : $n_c e - n_a e = 0$.

Les termes $\vec{F_{ca}}$... s'annulent en vertu du principe de l'égalité de l'action et de la réaction. Il s'agit de forces dues aux variations des quantités de mouvement d'une catégorie de particules en raison des collisions avec les particules des deux autres catégories. (Par exemple $\vec{F_{ca}} = \vec{F_{ac}}$).

Pour un fluide parfait, les contraintes tangentielles sont nulles $T_{ij} = 0$ pour tout $i \neq j$ et les contraintes normales égales entre elles $T_{11} = T_{22} = T_{33} = p$; p : pression. Dans ces cas :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\vec{T}} = \vec{\nabla}\, p$$

Pour un liquide, fluide incompressible, les phénomènes de viscosité sont les causes de l'irréversibilité. Les composantes T_{ij} du tenseur des contraintes sont des fonctions des composantes D'_{kl} du tenseur de la vitesse de déformation. Une relation du premier ordre de la forme : $T_{ij} = \alpha_{ij}^{kl}\, D'_{kl}$, représente d'une manière satisfaisante la réalité.

On peut écrire par exemple :

$$T_{11} = p - 2\eta \frac{\partial V_x}{\partial x}$$

$$T_{12} = -\eta \left(\frac{\partial V_x}{\partial y} + \frac{\partial V_y}{\partial x} \right)$$

η coefficient de viscosité.

Le tenseur peut alors être écrit sous la forme :

$$\vec{\vec{T}} = -p\, \vec{\vec{K}} + 2\eta\, \vec{\vec{T_s}}$$

$\vec{\vec{K}}$ tenseur de Kronecker.

$\vec{\vec{T_s}}$ tenseur symétrique déduit de $\vec{\vec{T}}$ en décomposant ce dernier en la somme de deux tenseurs, l'un symétrique, l'autre antisymétrique. La force active par unité de volume est la divergence de $\vec{\vec{T}}$.

$$\vec{F} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\vec{T}}$$

or $$\vec{\vec{T}} = \vec{\nabla}\, \vec{V} \quad \text{et} \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{\vec{T_s}} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\vec{T}} - \vec{\nabla} \cdot \vec{\vec{T}}_{asym.}$$

$$= \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla}\, \vec{V}) - \vec{\nabla} \cdot \vec{\vec{T}}_{asym.}$$

Si on développe ce calcul en faisant apparaître les composantes de la divergence de $\vec{\vec{T}}_{asym.}$ on aboutit à :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\vec{T}}_{asym.} = 1/2\, \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla}\, \vec{V}) - 1/2\, \nabla^2\, \vec{V}$$

ou $$\vec{\nabla} \cdot \vec{\vec{T_s}} = 1/2\, \nabla^2 \vec{V}$$

Le premier terme du second membre s'annule puisque le fluide est un liquide :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0$$

On aboutit alors à $\vec{F} = -\vec{\nabla}\, p + \eta\, \nabla^2\, \vec{V}$.

L'équation (1) devient :

$$\rho \frac{d\,\vec{V}}{dt} = \vec{J} \wedge \vec{B} - \vec{\nabla}\, p + \eta\, \nabla^2\, \vec{V} - \rho\, \vec{\nabla}\, \Phi$$

L'accélération peut être développée :

$$\frac{d\vec{V}}{dt} = \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V}\cdot(\vec{\nabla}\vec{V})$$

$$= \frac{\partial V}{\partial t} + (\vec{\nabla} \wedge \vec{V}) \wedge \vec{V} + 1/2\,\vec{\nabla} V^2$$

Si le mouvement est assez lent, on néglige les développements des deux derniers termes du second membre qui sont des infiniment petits du second ordre en $\vec{V}$.

D'où l'équation :

$$(1') \qquad \rho \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} = \vec{J} \wedge \vec{B} + \eta \nabla^2 \vec{V} - \vec{\nabla}(p + \rho \Phi)$$

qui jointe à l'équation de continuité $\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0$ exprime le problème d'un point de vue mécanique.

La cuve électrolytique est thermostatée, ρ et η peuvent être considérés comme constants. L'étude thermodynamique de la solution n'interfère pas avec l'étude purement mécanique.

Pour traiter le problème sous tous ses aspects, il convient d'établir les équations électriques. Soit $\vec{J}$ la densité de courant,

$$\vec{J} = n\,e\,(\vec{V_c} - \vec{V_a}) \text{ électrolyte I-I.}$$

$$\frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = n\,e\left(\frac{\partial \vec{V_c}}{\partial t} - \frac{\partial \vec{V_a}}{\partial t}\right)$$

or on obtient chacune des dérivées partielles $\frac{\partial \vec{V_c}}{\partial t}$ et $\frac{\partial \vec{V_a}}{\partial t}$ à partir des équations mécaniques pour chaque type de particule.

D'où :

$$\frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = n\,e \left\{ \frac{1}{n\,m_c}\left[n\,e\,(\vec{E} + \vec{V_c} \wedge \vec{B}) - \vec{\nabla}\cdot\vec{\vec{T}_c} - n\,m_c\,\vec{\nabla}\Phi + \vec{F_{ca}} + \vec{F_{cm}}\right] \right.$$

$$\left. - \frac{1}{n\,m_a}\left[-n\,e\,(\vec{E} + \vec{V_a} \wedge \vec{B}) - \vec{\nabla}\cdot\vec{\vec{T}_a} - n\,m_a\,\vec{\nabla}\Phi + F_{ac} + F_{am}\right] \right\}$$

Après avoir regroupé les termes semblables et fait les simplifications qui en résultent on écrit :

$$(2) \qquad \frac{1}{ne^2}\frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = (1/m_a + 1/m_c)\,\vec{E} + \left[\frac{\vec{V_c}}{m_c} + \frac{\vec{V_a}}{m_a}\right] \wedge \vec{B}$$

$$- \frac{1}{n\,e}\left[\frac{\vec{F_{ac}} + \vec{F_{am}}}{m_a} - \frac{\vec{F_{ca}} + \vec{F_{cm}}}{m_c}\right]$$

$$- \frac{1}{n\,e}\left[\frac{-\vec{\nabla}\,p_c + \eta\nabla^2\vec{V_c}}{m_c} - \frac{-\vec{\nabla}\,p_a + \eta\nabla^2\vec{V_a}}{m_a}\right]$$

On transforme le deuxième terme du second membre en faisant apparaître :

$$\left[\frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_c}\right]\vec{V} \wedge \vec{B}$$

ce qui donne l'expression suivante :

$$\left\{ \left[\frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_a} \right] \vec{V} + \frac{\left[n\ (m_a^2 - m_c^2)\ (\vec{V_c} - \vec{V_a}) \right]}{m_a\ m_c\ \rho} \right\} \wedge \vec{B}$$

$$+ \frac{N\ M\ (m_a\ \vec{V_c} + m_c\ \vec{V_a})}{m_c\ m_c\ \rho} \wedge \vec{B}$$

$\rho = n\ (m_a + m_c) + N\ M$ densité de la solution.

N nombre de molécules neutres du solvant.

M masse d'une de ces molécules.

Le troisième terme peut être également modifié. En effet si on suppose que les chocs entre les différentes particules sont parfaitement élastiques on mène le calcul comme suit.

$\vec{F_{ca}}$ est la quantité de mouvement transférée aux cations par unité de volume et de temps par les collisions avec les anions.

$$\vec{F_{ca}} = \Delta\ (n\ m_c\ \vec{V_c})\ \nu \qquad \text{fréquence des collisions : } \nu$$

Puisque les masses des ions sont peu différentes les unes des autres on considère qu'ils échangent leurs vitesses.

$$\vec{F_{ca}} = n\ m_c\ (\vec{V_a} - \vec{V_c})\ \nu \text{ et } \vec{F_{ac}} = n\ m_a\ (\vec{V_c} - \vec{V_a})\ \nu$$

Leur contribution totale est nulle.

Il reste à examiner les chocs des ions avec les molécules. Celles-ci appartiennent au système de référence et sont des obstacles fixes. Soit ν' la fréquence des collisions des ions avec les molécules qu'on choisit commune car $n_c = n_a = n$ et $\vec{V_c}$ et $\vec{V_a}$ sont du même ordre de grandeur.

La quantité de mouvement totale perdue par les cations par unité de volume et de temps est alors $-\ n\ m_c\ \vec{V_c}\ \nu'$ et celle perdue par les anions $n\ m_a\ \vec{V_a}\ \nu'$.

$$\frac{\vec{F_{cm}}}{m_c} - \frac{\vec{F_{am}}}{m_a} = -\ n\ (\vec{V_c} - \vec{V_a})\ \nu'.$$

Enfin dans le quatrième terme on suppose que les pressions partielles des deux types d'ions sont égales ; il en découle $p_c = p_a = p/2$. On ne tient pas compte de la contribution des molécules sinon il faudrait écrire : $p_c = p_a = \left(\frac{n}{2\ n + N} \right) p$.

Après l'introduction de ces transformations dans l'équation (2) on aboutit à l'expression suivante :

(2')

$$\frac{m_c\ m_a}{n\ e^2\ (m_c + m_a)} \cdot \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = \vec{E} + \vec{V} \wedge \vec{B} + \frac{(m_a - m_c)\ (\vec{J} \wedge \vec{B})}{\rho\ e}$$

$$+ \frac{N\ M\ (m_a\ \vec{V_c} + m_c\ \vec{V_a})}{(m_a + m_c)\ \rho} \wedge \vec{B}$$

$$+ \frac{m_a - m_c}{2\ n\ e\ (m_a + m_c)} \nabla \vec{p}$$

$$- \frac{\eta}{n\ e} \cdot \frac{m_a\ \nabla^2\ \vec{V_c} - m_c\ \nabla^2\ \vec{V_a}}{m_a + m_c}$$

$$- \frac{1}{n\ e^2} \frac{m_a\ m_c\ \nu'}{m_a + m_c} \vec{J}$$

Δ En plus de cette équation il faut ajouter les équations de Maxwell (3) :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = (n_c z_c - n_a z_a)\, e = 0 = \mathcal{6}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

et l'équation de conservation de la charge :

$$\frac{\partial \mathcal{6}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \text{ ou } \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0$$

Les équations (1'), (2'), (3) ainsi que les deux équations de continuité permettent de traiter le problème.

Considérons les solutions pour l'état stationnaire avec une induction magnétique nulle et sans écoulement.

(1') se transforme en (1'') ; (2') en (2'') :

$$(1'') \quad 0 = - \vec{\nabla} (p + \rho \Phi)$$

$$(2'') \quad 0 = \vec{E} - \frac{1}{n e^2} \left(\frac{m_c\ m_a\ \nu'}{m_c + m_a} \right) \vec{J}$$

L'équation fondamentale électrique se réduit à une équation analogue à la loi d'Ohm si on pose :

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{n e^2} \frac{m_c\ m_a\ \nu'}{m_c + m_a}$$

σ : conductivité du fluide

$$\text{d'où : } \vec{E} = \frac{\vec{J}}{\sigma}$$

Dans le cas où $\vec{B} \neq 0$ on obtient :

$$(1') \quad 0 = \vec{J} \wedge \vec{B} - \vec{\nabla} p \text{ en négligeant } \Phi$$

$$(2') \quad 0 = \vec{E} + \frac{m_a - m_c}{\rho e} \vec{J} \wedge \vec{B} + \frac{(m_a - m_c)\, \vec{\nabla} p}{2 n e (m_a + m_c)} - \frac{\vec{J}}{\sigma}$$

En remplaçant dans (2'') $\vec{\nabla} p$ par sa valeur tirée de (1'') on aboutit à :

$$(2'') \quad 0 = \vec{E} + \left[\frac{m_a - m_c}{\rho e} + \frac{m_a - m_c}{2 n e (m_a + m_c)} \right] \vec{J} \wedge \vec{B} - \frac{\vec{J}}{\sigma}$$

Par projection sur l'axe 0 z, perpendiculaire au plan défini par les vecteurs $\vec{J}$ et $\vec{B}$.

$$E_z = \frac{m_c - m_a}{e} \left[\frac{1}{\rho} + \frac{1}{2 n (m_a + m_c)} \right] J_x B_y$$

E_z représente le champ électrique transversal dû aux effets galvanomagnétiques. Le coefficient calculé est bien inversement proportionnel à la concentration et à la charge électrique. Cette valeur apporte une justification de l'expression de ce même coefficient calculé au chapitre I à partir des contributions individuelles de chaque ion.

Pour terminer nous voudrions faire une remarque sur l'apport de l'équation mécanique à la connaissance de cette question.

Dans l'état stationnaire, non seulement $\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} = 0$ mais $\vec{V} = 0$, puisqu'il n'y a pas d'écoulement hydrodynamique de la masse totale considérée dans son ensemble ; on obtient en négligeant les forces de pesanteur $\vec{\nabla} p = \vec{J} \wedge \vec{B}$.

Un gradient de pression transversal prend naissance. Si la densité de courant $\vec{J}$ ou l'induction magnétique $\vec{B}$ ou les deux ne sont pas uniformes dans toute la cuve ce gradient de pression n'est pas exactement compensé en chaque point par la force de Laplace.

Ainsi sont créés de véritables courants à l'intérieur de la cuve. Si on applique les lois de l'écoulement permanent à ces courants circulant entre deux plaques planes distantes de d on trouve la vitesse $\vec{V}$.

$$\vec{V} = \frac{\vec{\nabla} p}{2\eta} \left(\frac{d^2}{4} - x^2 \right)$$

Dans le plan de symétrie x = 0 et $\vec{V} = \frac{\vec{\nabla} p \, d^2}{8\eta}$. Un exemple numérique précise l'ordre de grandeur de la vitesse.

Soient I = 2 mA et B = 0,1 Wb.m^{-2} dans une cuve de section égale à 0,2 cm^2 ; $|\vec{J}| = 100$ A.m^{-2} et $\vec{\nabla} p = 10$ N.m^{-3}.

Il en résulte une vitesse de 3 cm.s^{-1} dans une solution aqueuse à 25 °C contenue dans une cuve de 5 mm d'épaisseur.

Si de telles vitesses de circulation ont une composante suivant O x elles engendrent un champ électrique transversal. Celui-ci se manifeste aux bornes des sondes par une tension qui se superpose à celle des effets galvanomagnétiques et qui peut les camoufler. Ainsi dans l'exemple précédent, la vitesse de 3 cm.s^{-1} créé une tension de 12 μV quand B = 0,1 Wb.m^{-2}. La variation linéaire de cette tension en fonction de J ne prouve nullement qu'il s'agisse d'une tension due à un effet galvanomagnétique.

Aussi doit-on soigner la fabrication des cuves, rechercher l'homogénéité de $\vec{J}$ et de $\vec{B}$ pour réduire ces phénomènes à un niveau assez faible pour ne pas être gênant. De plus l'utilisation d'un courant d'alimentation alternatif diminue la circulation d'un facteur $\frac{1}{1 + j\omega\tau}$.

Cette remarque, à partir de considérations théoriques confirme la nécessité d'opérer expérimentalement avec une grande circonspection et justifie l'exposé détaillé des différentes parties du montage.

CONCLUSION

Après la description sommaire des méthodes classiques de recherches expérimentales dans les électrolytes nous introduisons l'étude de l'action d'un champ magnétique sur une solution. Cette action, bien connue pour des corps comme le chlorure de fer, parfois utilisée pour la circulation de liquides (pompes électromagnétiques) est examinée en vue de la détection d'une tension transversale par rapport au courant primaire et à l'induction magnétique.

Un calcul basé sur la loi de Laplace aboutit à la valeur de cette tension. On en déduit un coefficient galvanomagnétique.

Par analogie avec l'effet Hall dans les conducteurs électroniques nous entreprenons la justification du calcul au moyen d'interprétations empruntées aux théories actuelles sur l'état liquide et de résultats expérimentaux obtenus récemment sur des conducteurs ioniques solides.

Ensuite de nombreuses tentatives mises en œuvre pour s'assurer de l'existence d'un effet galvanomagnétique sont poursuivies sur plusieurs solutions électrolytiques. L'ordre de grandeur des tensions observées est primitivement très élevé. La découverte de phénomènes, inhérents à ce type d'expériences mais néanmoins parasites, et leur étude rendent nécessaires de fréquentes retouches des différents appareils du montage. Une fois atteint un niveau de détection suffisamment bas et assurée une stabilité assez grande, un examen plus complet de l'effet galvanomagnétique est entrepris.

Il apporte la vérification de l'existence de cet effet dans les solutions aqueuses de quelques électrolytes. Toutefois pour le plus grand nombre de ceux-ci le phénomène se manifeste si faiblement qu'il n'est pas possible d'en faire une étude convenable.

Dans un seul sel, le ferrocyanure de potassium, il existe un effet nettement supérieur au seuil de détection. Les expériences sont toujours menées parallèlement avec le chlorure de potassium pour les raisons que nous avons précédemment mentionnées. Qu'on nous permette néanmoins d'insister car ce point semble fondamental. Deux solutions aqueuses, l'une de KCl ; l'autre de K_4 Fe (C N)$_6$, de conductivités égales, sont placées dans les mêmes conditions afin de rendre constants les phénomènes parasites : tension de non alignement, tension induite, courants de Foucault, entre autres. La seconde est le siège d'un effet qu'on peut évaluer tandis que dans la première aucun signal n'est extrait du bruit de fond.

Le résultat positif avec le ferrocyanure de potassium permet une étude de la variation du coefficient R_g en fonction de la concentration. La loi en $\sqrt{c}$ est en accord avec celles qui régissent en première approximation un grand nombre de phénomènes liés à la conductivité électrolytique. Par contre cette variation ne concorde pas exactement avec celle que l'on obtient pour le coefficient calculé. Certes l'une et l'autre croissent quand la concentration décroît mais les taux de variations diffèrent. La cause de cette discordance doit être attribuée à l'application d'une formule donnant la conductibilité équivalente en fonction de $\sqrt{c}$ valable pour les électrolytes I-I, mais douteuse quand il s'agit d'électrolytes non symétriques et de valence élevée.

La comparaison des ordres de grandeur du coefficient calculé et du coefficient expérimental indique que d'une part la dissociation n'est pas complète et que d'autre part la mobilité des ions diffère sûrement de celle à dilution infinie. Le calcul des mobilités à la concentration supposée égale à c donne une valeur qui, reportée dans l'expression R_g, aboutit au degré de dissociation. Celui-ci est faible, contrairement aux idées couramment admises dans ce domaine, en tout cas pour les solutions I-I. Il est probable que l'on doive à cette association l'importance de l'effet observé.

Pour terminer, nous présentons quelques remarques d'ordre théorique. Le problème est traité en considération de l'état liquide du milieu. Des équations mécaniques sont établies, auxquelles s'ajoutent les équations électromagnétiques. Les solutions de ce système donnent des indications conformes aux lois générales de l'électricité. Elles permettent en outre d'évaluer l'ordre de grandeur des phénomènes parasites et font apparaître l'importance de certains courants hydrodynamiques qui peuvent naître spontanément dans le milieu conducteur et fluide.

L'intérêt de ces brèves remarques se trouve ainsi justifié.

Les difficultés expérimentales, imparfaitement surmontées dans ce travail, limitent malheureusement l'étude et la précision des résultats.

Les obstacles dont nous comptons poursuivre systématiquement l'aplanissement pourraient alors ne plus restreindre ce riche domaine de recherche.

Ainsi s'élargiraient les possibilités d'investigation sur les phénomènes de transport dans les électrolytes.

BIBLIOGRAPHIE

BAGARD, H., Thèse, Gauthier-Villars, Paris 1893-94 *(thèse Paris).*

BAGARD, H., Sur le phénomène de Hall dans les liquides, *C.R., Acad. Sci.,* 122, 77, (1896), *J. de Phys,* 3, 5, 499 (1896), *J. de Phys.,* 3, 7, 426 (1898) *,Eclairage Elect.* 5, 15, 98, (1898), *C.R. Acad. Sci.* 128, 91, (1899).

BALKANSKY, Contribution à l'étude du mécanisme de l'électrolyse, *Ann. Phys.,* 13, 1, 546 (1956).

BAUER et *MAGAT M., J. Phys.,* 9, 319 (1938).

BERTRAND R. et *CRUSE K.,* Beiträge zur Hochfrequenz-titration III Teil : Neue Wege zur Aupassung kapazitiver Messzelten. *Z. für Instrument.* 8, 8, (1963).

BORN M. et *GREEN H.S.,* A general theory of liquids, *Cambridge Yniversity Press* (1949).

BRADLEY C.C., FABER T.E., WILSON E.G. et *ZIMAN J.M.,* A theory of the Electrical Properties of liquid metals, *Phil. Mag.* 7, 77, 863-887 (1962).

BUSCH G., Helv. Phys. Acta, 26, 392, (1953).

BUSCH G. et *TIECHE Y.,* Hall Effekt flüssiger Metalls, *Helv. Phys. Acta,* 35, 4 et 5, 273 (1962).

BUSCH G., Résistivité électrique et effet Hall de métaux et semi-conducteurs fondus, *Phys. der Kond. Mat.,* 1, 1, 78-104 (1963).

CAMPBELL L.L., Galvanomagnetic and thermomagnetic effects, The Hall and allied phenomena, *Longmans, Green & Co,* New-York (1923), *Johnson Reprint Corp.,* New-York, Londres (1960), 311 p., 618 ref.

CHALIN C. et *PICARD E.J., C.R. Acad. Sci.,* 245, 1236 (1957), 245, 1309 (1957).

CHAMBERS et *JONES,* Measurements of the high field Hall Effect by an inductive method, *Proc. Poy. Soc.,* A 270, 417 (1962).

CHIAVASSA F., Nuov. Cim., 6-45 (1897).

CORBINO O.M., Lo studio sperimentale del fenomeno di Hall, *Nuovo Com.,* 6, 2, 39 (1911).

COUDRES (Des) T., Umwandlung von Welchselstrom im Gleichstrommittels Hallschen Phanomens, *Arch. Neel,* 2, 5, 662 (1900), *Phys. Z.,* 2, 586 (1901).

CUSACK N., Reports on Progress in Physics, *The Phys. Roy. Soc.,* 26, 361 (1963).

CUSACK N. et *KENDALL,* The Hall effect in liquid alloys, *Phil. Mag., G.B.,* 8, 85-157 (1963).

DARMOIS E., Conductibilité des Electrolytes, *Cours professé en Sorbonne,* Vuibert (1929).

DARMOIS E., L'état liquide de la matière, *Sci. d'Aujourd'hui,* 358 p., Albin Michel (1943).

DARMOIS E. et *G.,* Electrochimie théorique, Masson et Cie, 239 p. (1960).

DAUPHINEE et *MOOSER, Rev. Sci. Inst.,* 26, 660 (1955).

DESTRIAU G., Nouvelle action du magnétisme sur les solutions électrolytiques, *C.R. Acad. Sci.,* 210, 697 (1940).

DONNAN F.G., Theory of the Hall Effect in a Binary Electrolyte, *Proc. Phys. Soc. London,* 16, 244 (1898), *Phil. Mag.,* 5, 46, 465 (1898), *Nature,* 58, 215 (1898).

DONOGHUE et *WAHLIG, Rev. Sci. Inst.,* 22, 513 (1951).

EIGEN M. et *De MAEYER L.,* p. 82, The Structure of Electrolytic Solutions, John Wiley N.Y. (1959).

EBSEEB A.M., Zh. Fiz. Khim., 36, 1610 (1962).

ELLIOTT, Effects in nonmetals at high magnetic fields, *British J. Appl. Phys.,* 14, 11, 770-772 (1963).

EVERDINGEN (van) R. Jr., The Hall Effect in Electrolytes, *J. de Phys.,* 3, 10, 216 (1901), *Proc. Roy. Acad.,* Amsterdam 1, 27 (1898).

EVERDINGEN (van) R. Jr., Remarks on the Method for the Observation of the Hall Effect, *J. de Phys.,* 3, 10, 214 (1901).

FISCHER G., GREIG D., et *MOOSER E.* Apparatus for the Measurement of Galvanomagnetic Effects in High Resistance Semiconductors, *Rev. of Sci. Instruments,* 32, 7, 842-846 (1961).

FLUEGGE S., Struktur der Flüssigkeiten-Structure of Liquids, *Handbuch der Physik,* Bd X, Vol. X, 320 p., Springer : Berlin, Göttingen, Heidelberg (1960).

FORESTIER, Influence du champ magnétique sur l'électrolyse des sels de Nickel, *C.R. Acad. Sci.,* 195, 954 (1932).

FORREST G.W.: Rotating Field Technique for Galvanomagnetic Measurements, *J. of Appl. Phys.,* 34, 4, 2, 1171-1173 (1963).

FORTINI A. et *LE BOURGEOIS A.,* Mesure de la mobilité de Hall par la méthode de Corbino, *J. de Phys.,* 23 (1962).

FORTRAT R., Phénomène de Hall dans les Electrolytes, *D.E.S.,* Paris, Privas, Toulouse, 15 p. (1909).

FRANK H.S. et *EVANS M.W., J. Chem. Phys.,* 13, 507 (1945).

FRANK A.S. et *WEN YANG WEN,* Interaction in Ionic Solution, *Dis. Faraday Soc.,* 24, 239 p. (1958).

FROMHERZ H. et *LIH K., Z. Phys. Chem.,* 153 A, 321 (1931).

FUOSS R.M. et *ACCASCINA F.,* Electrolytic conductance, *Intersci. Publ.,* New-York, London 279 p. (1959).

GESTELAND et *BRADFORD-HOWLAND,* Bridge for measuring the Impedance of Metal Microelectrodes, *Rev. of Sci. Instr.,* 4, 262 (1959).

GREEN H.S., Molecular Theory of Fluids, *North Holland Publ. C.,* Amsterdam (1952).

GREENFIELD, Hall coefficients of Liquid metals, *Phys. Letters* (Netherl.), 3, 3, 121-122 (1962).

GURNEY R.W., Ionic Process in Solution, *McGraw Hill,* 253 p., fig. (1953), (Intern. Chem., Ser. 8).

HAMER W.J., The Structure of Electrolytic Solutions, J. Wiley & Sons, New-York, 441 p. (1959).

HARNED H.S. et *OWEN B.B., Chem. Rev.,* 25-31 (1939).

HEINMETS F., Induced e.m.f. in Electrolytes, *J. Chem. Phys.,* 1264 (1960).

HIRSCHFELDER S.O. et *CURTISS C.P.* et *BIRD R.B.,* Molecular Theory of Gases and Liquids, J. Wiley, New-York, XXVI-1219 p. (1954).

van den HOVE, The Hall effect, Direct Current, 7, 7, 188-191 (1962).

HURLEY J., Drift Velocity of a Charged Particle in a Inhomogeneous Magnetic Field, *J. Appl. Phys.,* 32, 11, 2368-2369 (1961).

JAN J.P., The Hall Effect in Equiatomic Ag-Zn Alloy, *Helv. Phys. Acta,* 35, 6, 425-430 (1962).

KIKOIN J. et *FAKIDOW I., Z. Phys.,* 71, 393 (1931).

KNIGHT, BERGER et *HEINE, Ann. Physik,* 8, 193 (1959).

LAFORGUE KANTZER D., Electrochim. Acta, 10, 585 (1965).

LARMOR sir J., Hall Effect in Electrolytes, *Aether and Matter,* 300 (1900).

MAC DONALD D.K.C., Encyclop. of Phys., vol. 14, p. 137, Springer, Berlin (1956).

MATA PRASAD et *CHOKSEY N.B., Cur. Sci,* Bangalore 2, 345 (1934).

MERGAULT P. et *PAGES-NELSON J.,* Mesure d'effets magnétoélectriques dans les solutions aqueuses d'électrolytes, *C.R. Acad. Sci.,* 259, 7, 4656-4659 (1964).

MICHIELSEN-EFFINGER, Etude, par la théorie du champ cristallin, de la structure des champs aqueux des éléments de transition, *B. Soc. Chim. fr.,* 11-12, 2273-2281 (1962).

MONK C.B., Trans. Faraday Soc., 51, 793 (1955).

MONK C.B., Electrolytic Dissociation, *Phys. Chem. Monograph. Acad. Press,* London-New-York, vol. 8.

MULLER et *WIELAND, Helv. Phys. Acta,* 27, 690 (1954).

NIEDA et *GORDON,* Change in the Hall Coefficient during ordering of Cu_3 Au, *Phil. Mag.,* 7, 79, 1129-1143 (1962).

OWEN G.E., Thermomagnetic and Galvanomagnetic properties of semi-conductors and metals, *Lockheed Aircraft Corp.,* Sunnyvale (California) A.D., 276-871, 107 p., 246 ref. (1963).

OXLEY A.E., Proc. Roy. Soc., A 88, 588 (1913).

PECK et *DEWALD,* The Hall effect in semiconducting glasses, J. Electrochem. Soc. U.S.A. 109, 8, 208 C. (1962).

PELL et *SPROULL, Rev. Sci. Instr.,* 23, 548 (1952).

PERRIER A.L., Helv. Phys. Acta, 24, 637 (1951), *Helv. Phys. Acta,* 25, 409 (1953).

PESCE B., An International Electrolyte Symposium, Trieste 1959, *Pergamon Press,* 360 p., ref. (1962).

PIGON K., A Graphical Method for Determination of Mobility Ratio in the Semiconductors from Hall Effect Measurements only, *J. Appl. Phys.,* 32, 11, 2369-2371 (1961).

PODOLSKY B. et *SHERMAN A.,* Some aspects of the Hall effect in crossed field MHD accelerators, Amer. Rocket Soc. New-York, XV an. meet. Dec. (1960).

PUTLEY E.H., The Hall effect and related phenomena, Butterworths, London 263 p. (1960).

RAO M.G.B., Movement of Electrolytes by Combined Action of Alternating Electric and Magnetic Fields, *J. Sci. Instr. Res.,* 20 B, 12, 606-607 (1961).

RIGHI A., Sul Fenomeno di Hall, *Nuovo Cim.,* 3, 14, 124 (1883).

RIVIER, Phénoménologie de l'effet Hall dans les ferromagnétiques non saturés à basse température, *Helv. Phys. Acta,* 35, 4 et 5, 262-265 (1962).

ROBERT, Hall Effects Measurements in Semiconductor Rings, *Rev. Sci. Instr.,* 9, 783 (1959).

ROBINSON R.A. et *STOKES R.*R., Electrolyte solutions, Butterworths, London, 559 p. (1959).

ROITI A., J. Phys., 2, 513 (1883).

RUSSEL B.R. et *WHALIG C.,* A new Method for Measurement of Hall Coefficients, *Rev. Sci. Instr.,* 21, 1028-1029 (1950).

RYAN F.M., Rotating Simple Method for Measuring the Hall Mobility, *Rev. Sci. instr.,* 33, 76-79 (1962).

SCHMUTZER E., Zur Theorie der Oberflächenspannung von Lösungen, *Z. Phys. Chem.,* 204, 131 (1955).

STEWART G.W., J. Chem. Phys., 7, 869 (1939).

SUTTON J.W., Hall Effect in a Lorentz gaz, *Phys. of Fluids,* 4, 10, 1273-1276 (1961).

TIECHE Y., Helv. Phys. Acta, 33, 963 (1960).

THOMAS et *MONK, Trans. Far. Soc.,* 52, 585 (1956).

WAGNER, Earth and other Null Instrument Capacity Neutralizing circuits, *Rev. Sci. Instr.,* 1116, dec (1959).

WELKER H., Sur la théorie de l'effet Hall pour le cas de conducteurs mixtes dans un champ électrique alternatif, *Onde Elect.,* vol. 30, 280, 309-316 (1950).

WIEDER H.H., Hall Effect Stroboscope and Noise Discriminator, *Rev. Sci. Instr.,* 33, 1, 64-70 (1962).

WILSON E.G., The Hall effect in Liquid Mercury, Indium and Tin, *Phil. Mag.,* 7, 78, 989-1001 (1962).

WIND C.H., Eene Studie over de Theorie der Magneto-optische Verschijnselen, in Verband met Hall-Effect, Versl. Kon. Akad. Amsterdam, 3, 82 (1894), Versl. Kon. Akad. Amsterdam, 4, 210 (1895), Verh. Kon. Akad. Amsterdam, 5, 3, 1 (1896), *Archiv. Neerl.,* 2, 1, 119 (1897).

YOUNG, ALEXANDER et *SCHWETTINAU,* Rotating Disk Funktion Generators for Analog Computers, *Rev. Sci. Instr.,* 318, mai (1959).

YOUNG, MARANVILLE et *SMITH,* The structure of Electrolytic Solutions, Ed. par W.J. Hamer, J. Wiley, New-York, XII-441 p. (1959).

ZIMAN J.M., Phil. Mag., 6, 1013 (1961).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les ceintures de radiation de Van Allen.

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 24 septembre 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
MARC ZAMANSKY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN ROCHE

TABLE DES MATIERES

Pages

Avant-propos 7

Introduction 9

CHAPITRE PREMIER 11

A. METHODES THERMODYNAMIQUES 11
B. METHODES OPTIQUES 11
C. METHODES ELECTRIQUES 12
D. METHODE BASEE SUR LES EFFETS GALVANOMAGNETIQUES 15

CHAPITRE SECOND 23

A. LES CELLULES DE MESURES 24

I - Les cuves 24
1° *Cuves en plexiglass* 24
2° *Cuves en araldite* 26

II - Electrodes et sondes 28
1° *Dispositif à 5 électrodes* 28
2° *Dispositif à 3 électrodes* 28
3° *Dispositif à 4 électrodes* 28

B. L'ALIMENTATION 29

I - Générateurs 29

II - Amplificateurs 31

C. LES DISPOSITIFS DE MESURE 31

I - Détection 31

II - Compensation 32
1° *Tension de non alignement* V_{na} 32
2° *Tension induite* V_i 34

D. LES MONTAGES ANNEXES 34

I - Cuve thermostatique 34

II - Electro-aimants 35

CHAPITRE TROISIEME 37

I - Expériences préliminaires 37

II - Essais avec I alternatif et B continu 45

III - Expériences avec I et B alternatifs 47
1° *Effets électriques* 47
2° *Effets thermiques* 49
3° *Effets hydrodynamiques* 50

IV - Résultats 50

V - Résultats avec le ferrocyanure de potassium 51

CHAPITRE QUATRIEME 57

Examen théorique 57

CONCLUSION 63

Bibliographie ..... 64 à 66

Dépôt légal Editeur N° 13 du 4e trimestre 1965
Imprimé en France
Impressions C.E.P.I., 176, quai de Jemmapes
PARIS-Xe